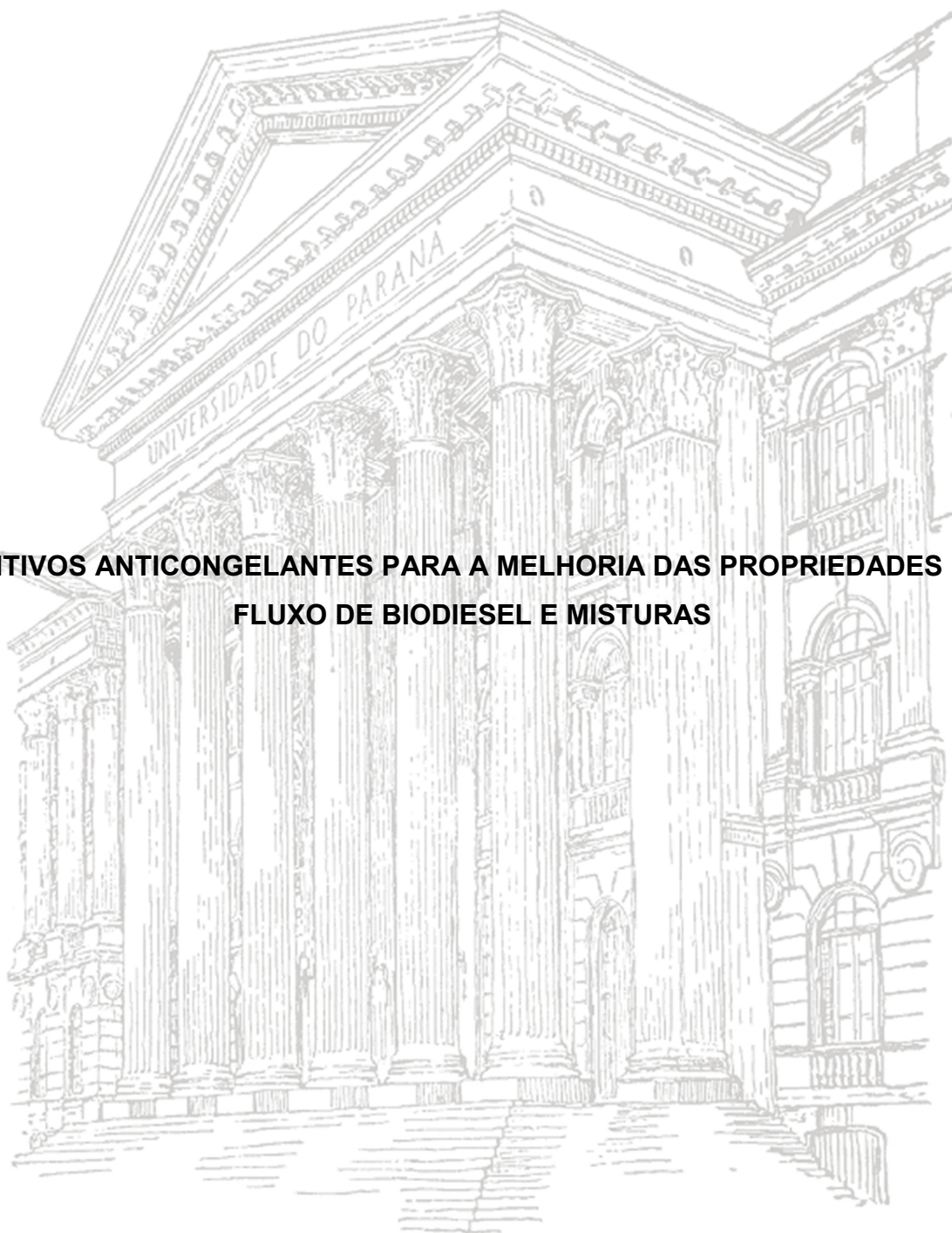


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO AUGUSTO FERRAZ

**ADITIVOS ANTICONGELANTES PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE
FLUXO DE BIODIESEL E MISTURAS**



CURITIBA

2015

FERNANDO AUGUSTO FERRAZ

**ADITIVOS ANTICONGELANTES PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE
FLUXO DE BIODIESEL E MISTURAS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

CURITIBA
2015

Ferraz, Fernando Augusto
Aditivos anticongelantes para a melhoria das propriedades de
fluxo de biodiesel e misturas / Fernando Augusto Ferraz. – Curitiba,
2015.
135 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química
Orientadora: Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira
Bibliografia: p. 128-135

1. Biodiesel. 2. Anidrido Maleico. 3. Aditivos. I. César-Oliveira,
Maria Aparecida Ferreira. II. Título.

CDD 660

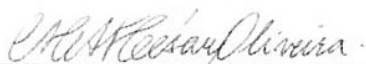
TERMO DE APROVAÇÃO

**ADITIVOS ANTICONGELANTES PARA A MELHORIA DAS
PROPRIEDADES DE FLUXO DE BIODIESEL E MISTURAS**

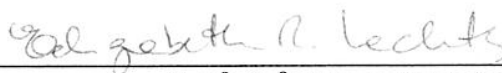
por

FERNANDO AUGUSTO FERRAZ

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



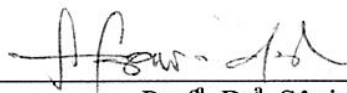
Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira
Orientadora
Dep. de Química – UFPR



Prof^ª. Dr^ª. Elizabeth Roditi Lachter
Inst. de Química – UFRJ



Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho
Inst. de Química – UFG



Prof^ª. Dr^ª. Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof^ª. Dr^ª. Ana Luísa Lacava Lordello
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço especialmente aos meus pais José e Leonilda, meus irmãos Amanda e Christian, pelo grande apoio, que me permitiu a realização desse trabalho.

Também agradeço especialmente à Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida F. César-Oliveira, pela orientação neste trabalho, pela amizade e dedicação dispensada durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Elizabeth Roditi Lachter (IQ/UFRJ), ao Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho (IQ/UFG), à Prof.^a Dr.^a Ana Luísa Lacava Lordello (DQUI/UFPR) e à Prof.^a Dr.^a Sônia Faria Zawadzki pelas valiosas contribuições como membros componentes da banca examinadora desta Tese.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pelas valiosas contribuições como membro da banca de qualificação desta Tese e por ter sempre aberto as portas do CEPESQ para a utilização dos equipamentos, assim como a realização de análises.

Agradeço à Prof.^a Sônia Faria Zawadzki pela realização das análises de DSC e ao Thiago Alessandre da Silva, pela ajuda no equipamento de GPC.

Aos amigos Arquimedes Santana e Guilherme Sassaki (CENTRO DE RMN - DBIOQUI-UFPR) pelo o apoio nas análises de RMN.

À CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

À minha Priscilla Mengarda, muito obrigado pelo carinho, apoio em todos os momentos e pelo grande amor que tenho por você.

Aos amigos do Laboratório LEQUIPE, pelo grande apoio, amizade e companheirismo em todos os momentos: Adriana, Agne, Angelo, Aline, Cida, Diego, Douglas, Francielle, Gabriel, George, Henrique, Jeniffer, Mayara Inoue, Mayara Costa, Thomas, Vanessa e Vitor.

Aos Professores Dr. Dimas Agostinho da Silva (DETF/UFPR) e Dr^a Valéria Gonçalves Costa (INT/RJ), pelo grande apoio na execução deste trabalho.

À Cida, obrigado pela amizade e oportunidade dada desde o início, quando me recebeu para a realização do estágio supervisionado, época em que surgiu o grande interesse pela pesquisa. Agradeço por todo o apoio e conselhos dados de grande importância na minha vida.

Ao Angelo, muito obrigado pelo apoio, amizade e ajuda de grande contribuição e suporte para a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Departamento de Química (DQ) e ao Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal - (DETF) da UFPR, incluindo amigos, professores e funcionários técnico-administrativos que sempre esteve de portas abertas para me auxiliar no desenvolvimento do doutorado.

A todos que contribuíram para este trabalho, direta e indiretamente, incluindo todos os colegas, professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR.

RESUMO

Biodiesel tem atraído muita atenção por causa das vantagens associadas à sua classificação como um recurso de energia renovável, atóxico e biodegradável. No entanto, normalmente possui as propriedades de fluxo a frio mais fracas em comparação ao diesel, uma das restrições mais importantes para a sua aceitação no mercado, principalmente em regiões de clima frio. Quando a temperatura diminui, ésteres graxos saturados presentes na matéria-prima utilizada na produção do biodiesel são susceptíveis à cristalização. Os aditivos poliméricos são utilizados para a melhoria das propriedades de fluxo a frio. Esses aditivos são polímeros do tipo pente que apresentam longas cadeias laterais ligadas na cadeia principal dos polímeros, inibindo, por impedimento estérico, a sua aglomeração e, consequentemente, a formação de estruturas organizadas de maiores dimensões, responsáveis pela redução do fluxo. Assim, neste estudo, derivados de ácidos ω -alquenóicos, ésteres de 10-undecenoato de alquila, foram utilizados em estudos de copolimerização com diferentes comonômeros. Foram sintetizados copolímeros inéditos na literatura e, consequentemente, inéditos como aditivos para biocombustíveis cuja composição do copolímero, o efeito do posicionamento de grupamentos polares na cadeia pendente e sua distância do esqueleto polimérico também não têm sido estudados com relação ao efeito do aditivo sobre as propriedades de fluxo a frio. Os monômeros acrílicos, metacrílicos e ésteres ω -alquenoatos de alquila de diversos tamanhos de cadeia foram sintetizados e utilizados na síntese de diversos copolímeros. Os copolímeros sintetizados e seus derivados foram caracterizados por FTIR e RMN de hidrogênio e carbono, cromatografia de permeação em gel, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e volumetria de neutralização. A avaliação do desempenho dos aditivos sintetizados foi realizada por determinação do ponto de névoa (CP) e fluidez (PP) em amostras não aditivadas e aditivadas (1000 ppm) utilizando biodiesel metílico comercial, metílico de canola e metílico de soja e misturas biodiesel-diesel. Para o biodiesel metílico comercial, os melhores resultados foram obtidos com a mistura B10 sobre a qual foram observadas reduções de 3 °C no CP e 18 °C no PP, (PP = -30 °C), e sobre a mistura B20 com reduções de 4 °C no CP e 11 °C no PP (PP = -22 °C). No biodiesel metílico de canola (B100), foi obtida redução para -10 °C e -17 °C no CP e PP respectivamente. Na mistura B20 foi obtida redução para -18 °C e -36 °C no CP e PP respectivamente. Na mistura B10 foi obtida redução para -15 °C e -35 °C no CP e PP respectivamente. No biodiesel metílico de soja (B100) foi obtida redução para -5 °C e -7 °C no CP e PP respectivamente. Na mistura B20 foi obtida redução para -16 °C e -30 °C no CP e PP respectivamente. Na mistura B10 foi obtida redução para -16 °C e -35 °C no CP e PP respectivamente. Os resultados indicaram que os aditivos sintetizados possibilitam a utilização do biodiesel em maiores proporções nas misturas com óleo diesel, uma vez que utilizados em pequenas quantidades contribuem eficientemente para a melhoria das propriedades de fluxo a frio.

Palavras-chave: Biodiesel, propriedades de fluxo a frio, aditivos poliméricos, ponto de névoa, ponto de fluidez, 10-undecenoato de alquila, anidrido maleico, aditivos anticongelantes.

ABSTRACT

Biodiesel has attracted much attention because of the advantages associated with their classification as a renewable energy resource, their non-toxic nature and biodegradability. However, biodiesel has poor cold flow properties, as well as diesel. It is one of the major restrictions for the acceptance of biodiesel on the market, especially in cold weather. When temperature decreases, saturated fatty acids presents into raw material used in the biodiesel production are likely to crystallization. The polymeric additives are often used for improving cold flow properties. The additives are comb-like polymers with long side chains attached to main chain polymer, inhibiting, by steric hindrance, agglomeration and the formation of larger structures arranged responsible for flow reduction. Thus, in this study, ω -alkenoic acid derivatives, alkyl 10-undecenoates, were used in copolymerization studies with different comonomers. The composition and placement polar groups in pendant chain and their distance from the polymer backbone have also been studied with respect to cold flow improver effect on biofuels. The acrylic, methacrylic and ω -alkenoates alkyl esters of various chain lengths were synthesized and characterized by infrared spectroscopy (FTIR), hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance (NMR). The synthesized polymers and their derivatives were characterized by FTIR and hydrogen and carbon NMR, size exclusion chromatography, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry and acid-basis titration. These polymeric materials have been evaluated as enhancing additives of cold flow properties. Performance evaluation of additives was carried out by determining the cloud point (CP) and pour point (PP) in neat form and additived samples (1000 ppm) using commercial methyl biodiesel, rapeseed methyl biodiesel and soybean methyl esters and their blends. The synthesized additives decreased by 3 °C in CP and 5 °C in PP commercial methyl biodiesel (B100). The B20 blend, reduction was at 4 °C and 11 °C, CP in the PP respectively. In B10, reduction was at 3 °C and 18 °C, in CP and PP respectively. Rapeseed methyl ester (B100), additives decreased by at 6 °C and 7 °C, CP and PP, respectively. The B20 blend, reduction was 6 °C and 22 °C, CP and PP, respectively. The B10 blend, reduction was 9 °C and 21 °C, CP and PP respectively. In soybean methyl biodiesel, reducing CP to -5 °C and -7 °C in PP B100. The B20 blend, reduction of 4 °C in CP (CP = -16 °C) and 17 °C in PP (PP = -30 °C). The B10 blend, CP was reduced to 6 °C (CP = -16 °C) and 24 °C in PP (PP = -35 °C). These results indicated that synthesized additives enables use of biodiesel in higher concentrations, since they contribute to improvement of cold flow properties. Thus, this fuel can be used especially in cold climates, where its application is limited.

Keywords: Biodiesel, cold flow properties, polymeric additives, cloudy point, pour point, alkyl 10-undecenoate, maleic anhydride, pour point depressants

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS	20
FIGURA 2 -	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	23
FIGURA 3 -	PRINCIPAIS ÉSTERES ALQUÍLICOS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL	23
FIGURA 4 -	PROPOSTAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL.....	26
FIGURA 5 -	ESTRUTURA QUÍMICA DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS	29
FIGURA 6 -	MECANISMO DA AÇÃO DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS	30
FIGURA 7 -	ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ADITIVOS POLIMÉRICOS REDUTORES DE PONTO DE FLUIDEZ	31
FIGURA 8 -	MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA CICLOEXANONA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	35
FIGURA 9 -	DERIVADOS DO PERÓXIDO DA CICLOEXANONA.....	35
FIGURA 10 -	PERÓXIDO DA CICLOEXANONA α -HALOGENADO	35
FIGURA 11 -	REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO DODECANODIÓICO.....	36
FIGURA 12 -	OBTENÇÃO DO ÁCIDO ω -ALCANÓICO SUBSTITUÍDO	36
FIGURA 13 -	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES POR SAIS METÁLICOS.....	36
FIGURA 14 -	OBTENÇÃO DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO	37
FIGURA 15 -	REARRANJO DE McLAFFERTY DO RICINOLEATO DE METILA.....	37
FIGURA 16 -	SÍNTESE DO POLI[(10-HIDROXI) UNDECANOATO]-co-[(10- HIDROXIMETIL) DECANOATO]	38
FIGURA 17 -	SÍNTESE DO NYLON-11	38
FIGURA 18 -	HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 10-UNDECENÓICO	38
FIGURA 19 -	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO	40
FIGURA 20 -	ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS ACRILATOS DE ALQUILA	54
FIGURA 21 -	REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS MONÔMEROS ACRILATO DE METILA E ACRILATO DE ALQUILA .	55

FIGURA 22 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO ACRILATO DE DODECILA (200 MHz, CDCl_3)	56
FIGURA 23 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO ACRILATO DE DODECILA (50 MHz, CDCl_3)	57
FIGURA 24 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS METACRILATOS DE ALQUILA	58
FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS MONÔMEROS METACRILATO DE METILA E METACRILATO DE ALQUILA	59
FIGURA 26 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO METACRILATO DE DODECILA (200 MHz, CDCl_3)	60
FIGURA 27 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO METACRILATO DE DODECILA (50 MHz, CDCl_3)	61
FIGURA 28 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO (200 MHz, CDCl_3)	63
FIGURA 29 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO 5-HEXENOATO DE METILA E DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO	64
FIGURA 30 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÁCIDO 10-UNDECENÓICO E DOS 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA	67
FIGURA 31 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (200 MHz, CDCl_3)	69
FIGURA 32 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (50 MHz, CDCl_3)	70
FIGURA 33 - ESPECTROS DE FTIR DO POLI(ACRILATO DE METILA), POLI(ACRILATO DE METILA-co-10-UNDECENOATO DE METILA) NAS PROPORÇÕES (6:1), (3:1) E (1:1) E 10-UNDECENOATO DE METILA	73
FIGURA 34 - ESPECTROS DE RMN DE ^1H DO (a) POLI(ACRILATO DE METILA-co-10-UNDECENOATO DE METILA) (1:1), (b) POLI(ACRILATO DE METILA) E (c) 10-UNDECENOATO DE METILA (400 MHz, CDCl_3) ..	74
FIGURA 35 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C QUANTITATIVO DO (a) POLI(ACRILATO DE METILA), (b) POLI(ACRILATO DE METILA-co-10-UNDECENOATO DE METILA) (1:1) E (c) 10-UNDECENOATO DE METILA (400 MHz, CDCl_3)	75

FIGURA 36 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA	78
FIGURA 37 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COPOLÍMERO DO ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (200 MHz, CDCl_3)	79
FIGURA 38 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO (a) 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA E DO (b) POLI(ANIDRIDO MALEICO-co-10-UNDECENOATO DE OCTADECILA) RAZÃO MOLAR 2:1.....	80
FIGURA 39 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E DERIVADAS DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE ALQUILA	83
FIGURA 40 - REARRANJO DE McLAFFERTY DA UNIDADE DE 10-UNDECENOATO DE ALQUILA COM A FORMAÇÃO DE UM INTERMEDIÁRIO DE SEIS MEMBROS.	84
FIGURA 41 - CURVAS DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA	86
FIGURA 42 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO POLI(ANIDRIDO MALEICO-co-10-UNDECENOATO DE BUTILA) COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8)	88
FIGURA 43 - ESPECTRO DE FTIR DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE BUTILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNBU-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNBU-C14)	91
FIGURA 44 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE BUTILA (PMAN10UNBU) E ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8).....	92
FIGURA 45 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA ESTERIFICADOS COM (a) 1-OCTANOL, (b) 1-DODECANOL E (c) 1-TETRADECANOL (400 MHz, CDCl_3).....	93
FIGURA 46 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA ESTERIFICADOS	

COM (a) 1-OCTANOL, (b) 1-DODECANOL E (c) 1-TETRADECANOL (100 MHz, CDCl ₃).....	94
FIGURA 47 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE BUTILA (PMAN10UNBU) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNBU-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNBU-C14)..	96
FIGURA 48 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE OCTILA (PMAN10UNOC) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNOC-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNOC-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNOC-C14).	96
FIGURA 49 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE DODECILA (PMAN10UNDD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNDD-C8), 1- DODECANOL (PMAN10UNDD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNDD-C14).....	96
FIGURA 50 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE TETRADECILA (PMAN10UNTD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNTD-C8), 1- DODECANOL (PMAN10UNTD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNTD-C14).....	97
FIGURA 51 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE HEXADECILA (PMAN10UNHD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNHD-C8), 1- DODECANOL (PMAN10UNHD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNHD-C14).....	97
FIGURA 52 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (PMAN10UNOD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNOD-C8), 1-	

DODECANOL (PMAN10UNOD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNOD-C14)	97
FIGURA 53 - CURVAS DE DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL	98
FIGURA 54 - CURVAS DE DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-DODECANOL.....	99
FIGURA 55 - CURVAS DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-TETRACANOL	101
FIGURA 56 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (B100 - PETROBRAS), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	105
FIGURA 57 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (B100 - PETROBRAS), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	106
FIGURA 58 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	107
FIGURA 59 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	108
FIGURA 60 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	109
FIGURA 61 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÁLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO	110

FIGURA 62 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	112
FIGURA 63 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	113
FIGURA 64 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	114
FIGURA 65 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	115
FIGURA 66 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	116
FIGURA 67 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	117
FIGURA 68 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	119
FIGURA 69 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	120
FIGURA 70 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	121
FIGURA 71 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	122
FIGURA 72 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	123

FIGURA 73 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO.....	124
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	PADRÕES DE QUALIDADE DO BIODIESEL	22
TABELA 2 -	PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO	22
TABELA 3 -	ASSINALAMENTO DOS SINAIS DE HIDROGÊNIO DOS ESPECTROS DE RMN DE ^1H PARA O ACRILATO DE METILA E DOS ACRILATOS DE ALQUILA	55
TABELA 4 -	ASSINALAMENTO DOS SINAIS DE HIDROGÊNIO DOS ESPECTROS DE RMN DE ^1H PARA O METACRILATO DE METILA E DOS METACRILATOS DE ALQUILA.....	59
TABELA 5 -	COPOLIMERIZAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA	77
TABELA 6 -	RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS POR TITULAÇÃO DIRETA E RMN DE ^1H E RENDIMENTO DAS REAÇÕES	81
TABELA 7 -	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA.....	82
TABELA 8 -	TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA	87
TABELA 9 -	PRODUTOS DA ESTERIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA COM ÁLCOOIS GRAXOS	89
TABELA 10 -	DADOS OBTIDOS POR GPC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS E GRAU DE ESTERIFICAÇÃO	95
TABELA 11 -	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) DETERMINADA POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL	99
TABELA 12 -	TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-	

	UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-DODECANOL.....	100
TABELA 13 -	TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-TETRADECANOL	102
TABELA 14 -	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS EM BIODIESEL METÁLICO COMERCIAL, DE SOJA E DE CANOLA.....	103
TABELA 15 -	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL METÁLICO COMERCIAL PARA B100, B20 E B10	104
TABELA 16 -	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL METÁLICO DE CANOLA PARA B100, B20 E B10.....	111
TABELA 17 -	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL METÁLICO DE SOJA PARA B100, B20 E B10	118

LISTA DE ABREVIATURAS

AIBN	- 2,2'-Azo-bis(isobutironitrila)
AM	- Acrilato de metila
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	- American Society for Testing and Materials
B10	- Mistura contendo 10% em volume de biodiesel em óleo diesel
B100	- Biodiesel puro
B20	- Mistura contendo 20% em volume de biodiesel em óleo diesel
BPO	- Peróxido de benzoíla
CFPP	- Ponto de entupimento de filtro a frio
CG-FID	- Cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama
CP	- Ponto de névoa
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
EVA	- Copolímero de etileno e acetato de vinila
FTIR	- Espectroscopia na região do infravermelho
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
HQ	- Hidroquinona
LI	- Líquido iônico
MA _n	- Monômero de anidrido maleico
PP	- Ponto de fluidez
PTSA	- Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico
RMN de ¹³ C	- Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ¹ H	- Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
T _c	- Temperatura de cristalização
T _g	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise termogravimétrica
T _m	- Temperatura de fusão cristalina
UM	- 10-Undecenoato de metila

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 BIODIESEL	19
1.2 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL	24
1.3 ADITIVOS POLIMÉRICOS PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO	33
1.3.1 Ácido 5-Hexenóico	34
1.3.2 Ácido 10-Undecenóico	37
1.3.3 Copolímeros de Anidrido Maleico	39
1.3.4 Copolímeros de (Met)acrilato de Alquila	40
2 OBJETIVO	41
2.1 OBJETIVO GERAL	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS	42
3.2 SÍNTESE DOS MONÔMEROS	43
3.2.1 Síntese dos Acrilatos de Alquila e Metacrilatos de Alquila	43
3.2.2 Síntese do 5-Hexenoato de Alquila	44
3.2.2.1 Síntese do ácido 5-hexenóico	44
3.2.2.2 Preparação do 1-hidroxi-1'-hidroperoxidicicloexila	44
3.2.2.3 Preparação do ácido 5-hexenóico	45
3.2.2.4 Síntese do 5-hexenoato de metila	45
3.2.3 Síntese do 10-Undecenoato de Alquila	46
3.2.3.1 Síntese do líquido iônico cloreto de colina cloreto de zinco	46
3.2.3.2 Síntese do 10-undecenoato de alquila, utilizando o catalisador cloreto de colina cloreto de zinco	46
3.2.3.3 Síntese do 10-undecenoato de alquila, utilizando o catalisador ácido <i>p</i> -toluenossulfônico	47
3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS POLIMÉRICOS	47
3.3.1 Polimerização do Acrilato de Metila	47
3.3.2 Copolimerização do Acrilato de Metila e 10-Undecenoato de Metila	48
3.3.3 Copolimerização do Anidrido Maleico e 10-Undecenoato de Alquila	48

3.3.4	Modificação Química dos Copolímeros de Anidrido Maleico e 10-Undecenoato de Alquila	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO	50
3.4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho	50
3.4.2	Ressonância Magnética Nuclear	50
3.4.3	Volumetria de Neutralização	50
3.4.4	Cromatografia de Permeação em Gel	51
3.4.5	Análise Termogravimétrica	51
3.4.6	Calorimetria Exploratória Diferencial	51
3.4.7	Determinação do Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa	52
3.4.8	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector por Ionização em Chama	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	MONÔMEROS (MET)ACRILATOS DE ALQUILA	53
4.2	MONÔMEROS ω -ALQUENOATOS DE ALQUILA	62
4.2.1	Síntese do Ácido 5-Hexenóico	62
4.2.2	Síntese dos Monômeros 10-Undecenoato de Alquila	64
4.3	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO ENVOLVENDO MONÔMEROS 5-HEXENOATO DE METILA E 10-UNDECENOATO DE METILA	70
4.4	COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA	75
4.5	ESTERIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA	88
4.6	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM BIODIESEL	102
4.7	DESEMPENHO DOS ADITIVOS SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ E O PONTO DE NÉVOA	103
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	128

1 INTRODUÇÃO

A energia é um requisito básico para o desenvolvimento econômico de um país. Os setores como a agricultura, a indústria, os transportes e o comércio são dependentes de fontes energéticas, as quais atualmente são provenientes de derivados de petróleo, carvão e gás natural.

Os combustíveis fósseis representam atualmente mais de 80% da energia primária consumida no mundo e, no Brasil, sua produção corresponde a mais de 56%. [1, 2]

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis, juntamente com o aumento da emissão de contaminantes atmosféricos tem impulsionado a busca de novas fontes renováveis de geração de energia. Embora os combustíveis fósseis devam permanecer como a mais importante forma de suprimento de energia por muitos anos, fontes alternativas de geração de energia são de suma importância estratégica e econômica que necessitam ser desenvolvidas e aprimoradas. Desta forma buscam-se novas tecnologias para a geração de energia utilizando preferencialmente recursos renováveis, alternativas menos agressivas ao meio ambiente.

O desenvolvimento de energias alternativas é uma escolha inevitável para a convivência harmoniosa entre a sociedade e o meio ambiente, buscando crescimento econômico sustentável, o que leva à necessidade em desenvolver recursos energéticos renováveis e alternativos como a energia eólica, hidroeletricidade, energia solar, biomassa e biocombustíveis. [3]

Muitas fontes de energia renováveis têm atraído a atenção dos pesquisadores. Dentre elas, o biodiesel é uma alternativa tecnicamente competitiva e ecológica aos combustíveis fósseis derivados do diesel convencional para uso em motores de ignição por compressão. [4]

1.1 BIODIESEL

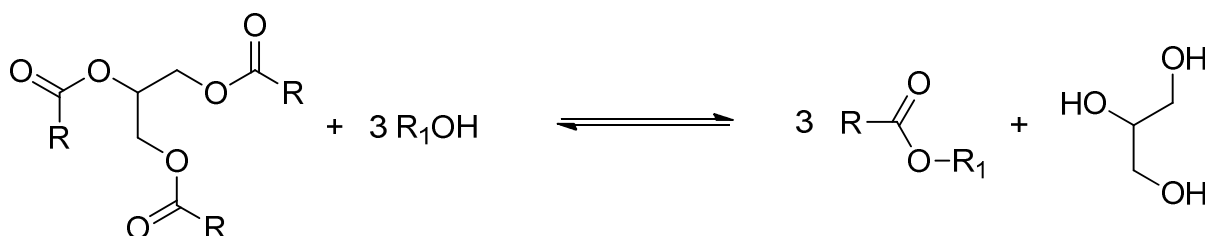
O uso de óleos vegetais puros como combustíveis alternativos para motores de ciclo diesel tem sido estudado desde o início do século XX. No entanto, a combinação da alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais faz com que

ocorram sérios problemas de funcionamento do motor. [5, 6] Assim, a inserção dos triacilglicerídeos como combustíveis alternativos para motores diesel depende da redução da viscosidade.

Para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e, assim, permitir o uso em motores diesel, sem problemas operacionais, quatro processos são utilizados para a redução da viscosidade por modificação física ou química: uso de misturas com o petrodiesel; pirólise; microemulsões (misturas de solventes) e transesterificação. A transesterificação é o método amplamente utilizado e o único que produz produtos comumente denominados de biodiesel, isto é, ésteres alquílicos de óleos e gorduras. [4, 6-9]

Para que o biodiesel seja produzido, os óleos e gorduras vegetais ou animais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação (FIGURA 1). Nesta reação, óleos e gorduras vegetais ou animais reagem com um álcool (metanol ou etanol), na presença ou não de um catalisador (isso se levar em conta a utilização de condições supercríticas), para produzir os ésteres alquílicos (biodiesel) correspondentes à mistura de ácidos graxos que é encontrada nos óleos e gorduras vegetais ou animais de origem.

FIGURA 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÍDEOS



A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, classifica o biodiesel como um combustível para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. O biodiesel é regulamentado no território brasileiro como combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. O biodiesel é biodegradável, atóxico, possui lubrificação e um ponto de fulgor relativamente elevado, e seu uso reduz as emissões de exaustão, em comparação ao petrodiesel.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais (e.g., os óleos de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, canola, milho, girassol, açafrão, coco) e gorduras de origem animal (sebo bovino, gordura de frango e outros materiais graxos de origem animal), bem como óleos de descarte (e.g., óleos usados em frituras) e matérias graxas residuais (e.g., gordura de esgoto, depósitos de caixas de gorduras e borras de refino). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores econômicos e geopolíticos. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, mudanças no processo de produção podem ser necessárias.

O biodiesel produzido deve atender a certos parâmetros de qualidade. Nos Estados Unidos o controle de qualidade do biodiesel é certificado pelas normas da *American Society of Testing and Materials* - ASTM D6751 e, na União Europeia, segue-se a norma EN 14214, normas voltadas para B100, antes de poder ser utilizado como combustível ou para a mistura dos componentes.^[10] Utilizando como referência as normas americana e europeia, o Brasil criou as especificações do biodiesel B100. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em seu regulamento técnico nº 3 de 2014 da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014 (TABELAS 1 e 2) estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

O biodiesel tem atraído muita atenção por causa das vantagens associadas à sua classificação como um recurso de energia renovável, o seu caráter não tóxico, e sua biodegradabilidade. Entretanto, existem algumas desvantagens como a estabilidade à oxidação inferior à do petrodiesel e problemas com relação às propriedades de fluxo a frio em regiões de clima muito frio. Estas são as restrições mais importantes para a ampla aceitação do biodiesel no mercado.

TABELA 1 - PADRÕES DE QUALIDADE DO BIODIESEL

PROPRIEDADES	Brasil ANP nº45/2014	Estados Unidos ASTM D6751:2015	União Europeia EN 14214:2012
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	850 a 900	-	860-900
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	3,0 a 6,0	1,9 a 6,0	3,5 a 5,0
Teor de água, máx. (mg kg ⁻¹)	200	0,05% vol.	500
Contaminação total, máx. (mg kg ⁻¹)	24	-	24
Ponto de fulgor, mín. (°C)	100,0	93	101
Teor de éster, mín. (% massa)	96,5	-	96,5
Cinzas sulfatadas, máx. (% massa)	0,020	0,02	0,020
Enxofre total, máx. (mg kg ⁻¹)	10	10	10
Sódio + Potássio, máx. (mg kg ⁻¹)	5	5	5
Cálcio + Magnésio, máx. (mg kg ⁻¹)	5	5	5
Fósforo, máx. (mg kg ⁻¹)	10	10	4
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	3	1
Número cetano, mín.	Anotar	47	51
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. (°C)	*	-	Por região
Ponto de fluidez	-	-	Por região
Ponto de névoa	-	Anotar	-
Índice de acidez, máx. (mg KOH g ⁻¹)	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx. (% massa)	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx. (% massa)	0,25	0,24	0,25
Monoacilglicerídeos, máx. (% massa)	0,7	0,4	0,7
Diacilglicerídeos, máx. (% massa)	0,20	-	0,20
Triacilglicerídeos, máx. (% massa)	0,20	-	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx. (% massa)	0,20	0,20	0,20
Índice de Iodo (g 100)	Anotar	-	120
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (h)	8	3	8

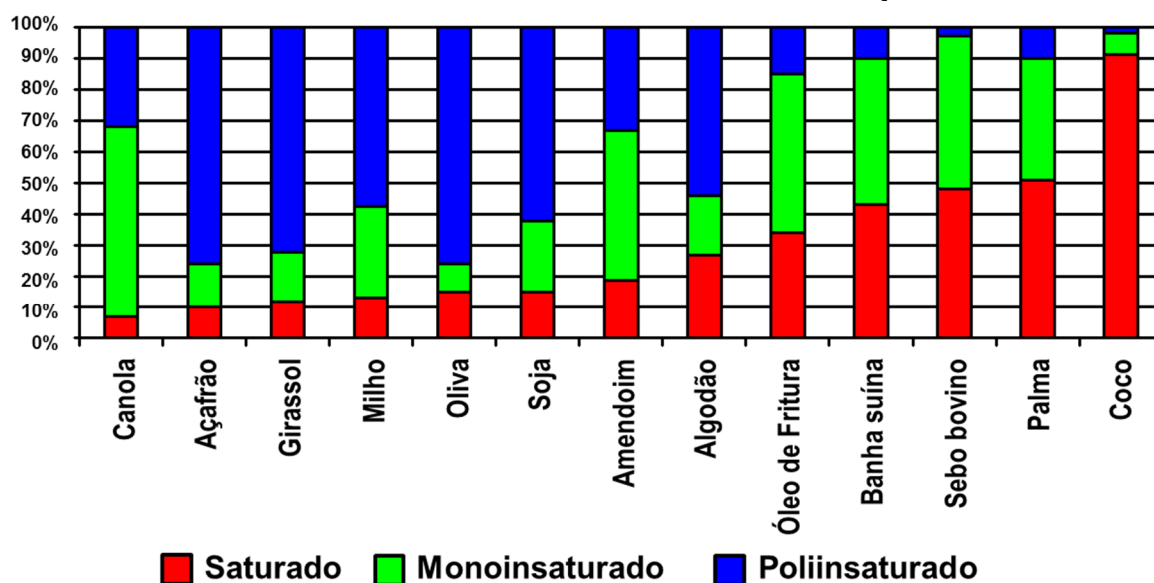
* LIMITES CONFORME TABELA 2. PARA OS ESTADOS NÃO CONTEMPLADOS NA TABELA O PONTO DE ENTUPIAMENTO A FRIO PERMANECERÁ 19 °C.

TABELA 2 - PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO (°C)											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO - DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Os óleos e gorduras vegetais e animais como matérias-primas na produção do biodiesel (FIGURA 2) são compostos de ácidos graxos, com mais de 90% deles entre 16 e 18 átomos de carbono.

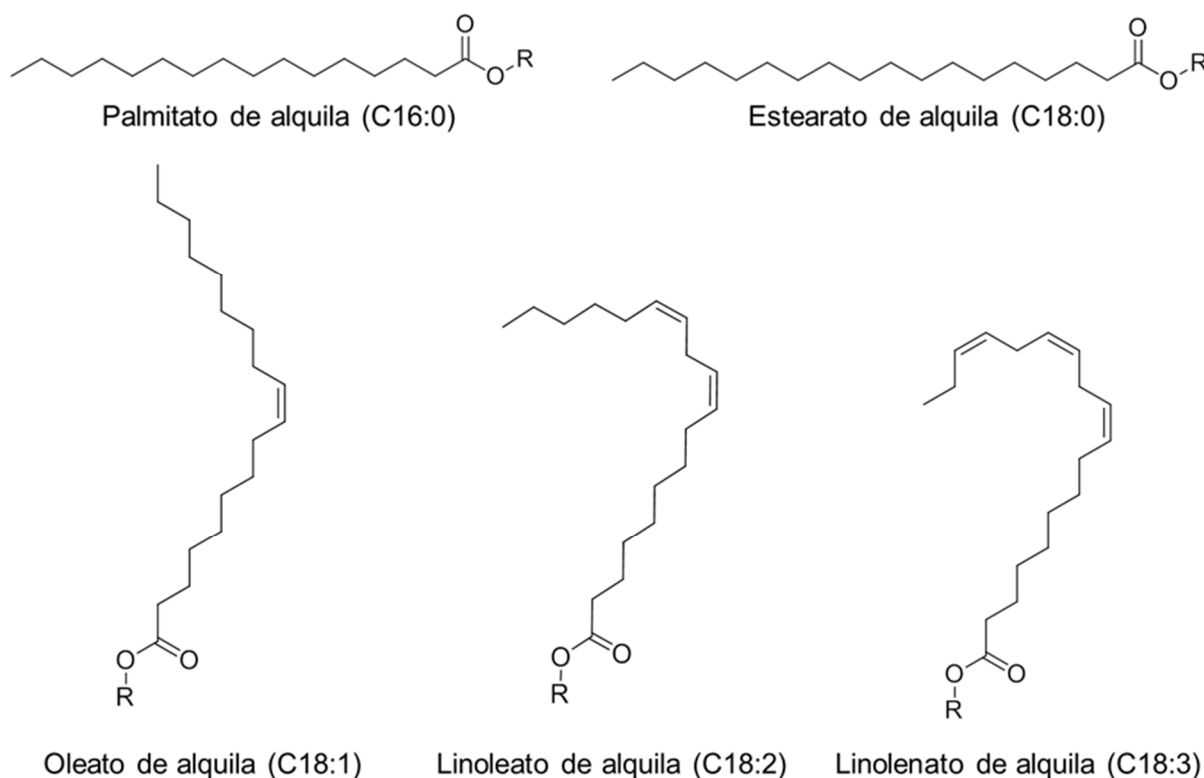
FIGURA 2 - COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL



FONTE: Adaptado de TYSON, K. S., MCCORMICK, R. L. 2006. BIODIESEL HANDLING AND USE GUIDELINES.

Algumas destas cadeias de ácidos graxos (FIGURA 3) são cadeias hidrocarbônicas saturadas (ácidos palmítico e esteárico) e as cadeias hidrocarbônicas insaturadas (ácidos oleico, linoleico e linolênico). ^[11, 12]

FIGURA 3 - PRINCIPAIS ÉSTERES ALQUÍLICOS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL



Dentro dos limites das especificações, os diferentes níveis de saturação podem afetar algumas das propriedades do biodiesel. Isto significa que qualquer derivado de biodiesel a partir destas matérias-primas apresentará problemas de propriedades de fluxo frio ruim ou baixa estabilidade oxidativa ou, na maioria dos casos, os dois problemas. [12]

Os ácidos graxos insaturados presentes na matéria-prima utilizada na produção do biodiesel são susceptíveis à oxidação. A oxidação dos ésteres insaturados durante o armazenamento pode conduzir a problemas como a formação de produtos secundários como: aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, produtos poliméricos que ocorrem quando o combustível é exposto ao ar, umidade, alta temperatura, luz, ou mesmo devido ao material usado na construção do tanque ou à presença de traços de metais. Sendo assim, os processos de oxidação do biodiesel resultam na formação de sedimentos e de goma, juntamente com o escurecimento do combustível, o que provoca o entupimento do filtro, deposição na câmara de combustão do motor e falhas nos vários componentes do sistema de combustível.

1.2 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL

A viscosidade é uma das importantes propriedades físicas que afetam a utilização do biodiesel como combustível. A viscosidade é uma medida da fricção interna ou resistência de uma substância ao fluxo. Com o aumento da temperatura a substância diminui a sua viscosidade e, portanto, é capaz de fluir mais facilmente. A viscosidade afeta o funcionamento do equipamento de injeção de combustível, especialmente em baixas temperaturas. A alta viscosidade leva a uma redução do processo de atomização do combustível e menor operação dos injetores de combustível. [13]

Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. Esta tendência à “solidificação” do combustível é medida através dos pontos de névoa, de fluidez e também de entupimento, que devem ser tanto mais baixos quanto possível. [14] Abaixamentos no ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação com inibidores de cristalização, [15, 16] minimizam as restrições do biocombustível às variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em

regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

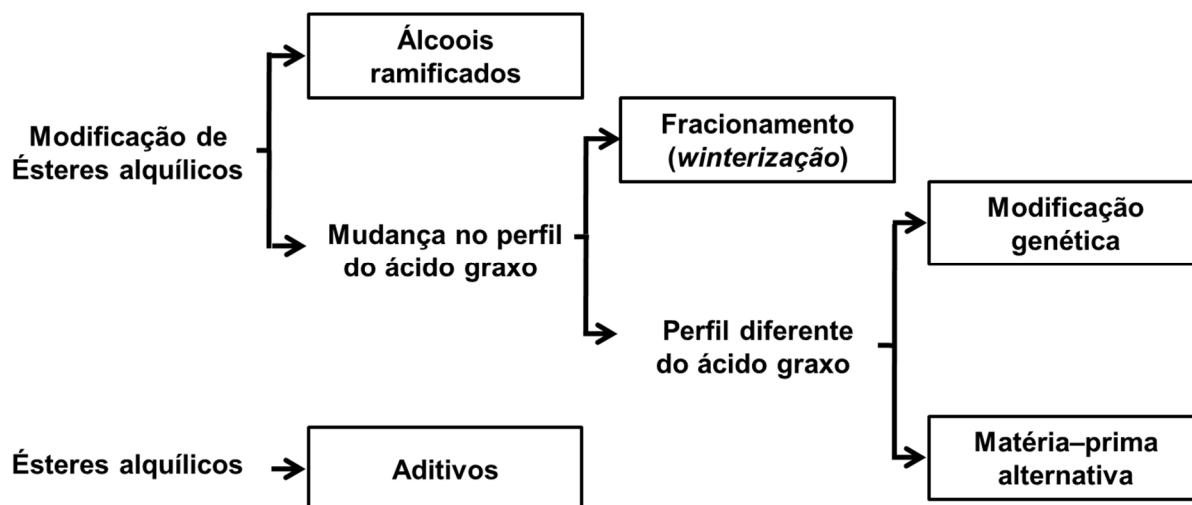
As propriedades a baixa temperatura do biodiesel são medidas pelos pontos de névoa, de fluidez e de entupimento de filtro a frio de acordo com métodos padrão da ASTM. O Ponto de Névoa (*Cloud Point* - CP) é definido como a temperatura em que os cristais começam a se formar no combustível (diâmetro de $\geq 0,5 \mu\text{m}$), o Ponto de Fluidez (*Pour Point* - PP) é definido como a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido e o ponto de entupimento de filtro a frio (*Cold Filter Plugging Point* - CFPP) é definido como a maior temperatura na qual um determinado volume de biodiesel não passa através de um dispositivo de filtração padronizado, sob vácuo, em um tempo especificado quando resfriado, nas condições prescritas no método de ensaio ASTM D6371. [4]

As propriedades de fluxo a frio do biodiesel são altamente correlacionados com a composição de ácidos graxos. O biodiesel com alto teor de ácidos graxos saturados, como o óleo de palma e óleo de coco, não possui boa propriedade de fluxo a frio. Por outro lado, o biodiesel com alto teor de ácidos graxos insaturados possui melhores propriedades a baixas temperaturas. No entanto, o biodiesel a partir de ácidos graxos altamente insaturados, com mais de duas ligações duplas, tem problemas de oxidação. Portanto, em alguns países, o teor de ésteres metílicos de ácidos graxos altamente insaturados em biodiesel é mantido baixo. [17]

Os ésteres alquílicos são compostos por duas partes, a da cadeia de ácido graxo e do álcool. Portanto, ambas as partes dos ésteres alquílicos podem conduzir a uma alteração nas propriedades do combustível.

Várias estratégias já foram investigadas para a melhoria das propriedades de fluxo a frio do biodiesel (FIGURA 4). Alguns métodos são propostos na literatura para melhorar o desempenho do biodiesel em regiões de clima frio.

FIGURA 4 - PROPOSTAS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL



FONTE: Adaptado de KNOTHE, G., ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, v. 2, p.759-766, 2009.

Para melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel, o uso de álcoois com maior número de carbonos na cadeia tem sido estudado. O ponto de névoa para ésteres etílicos é de aproximadamente 2 °C menor que a dos ésteres metílicos correspondentes, enquanto que os ésteres butílicos é 10 °C mais baixo do que os ésteres metílicos. ^[18] A reação de transesterificação de óleos e gorduras utilizando álcoois ramificados produz ésteres alquílicos com grupos volumosos.

Quando alcóxidos ramificados são introduzidos nos ésteres de cadeia longa, as interações intramoleculares são atenuadas e as temperaturas de cristalização destes ésteres são reduzidas. Portanto, a temperatura de cristalização do biodiesel é melhorada se comparada aos ésteres metílico ou etílico. A principal desvantagem de utilizar álcoois ramificados é que o processo de transesterificação para obtenção do biodiesel é geralmente mais caro que os processos de transesterificação utilizando o metanol ou etanol, e que continuam como processos mais econômicos para a produção do biodiesel. ^[19, 20]

Outra maneira de melhorar as propriedades de fluxo do biodiesel é através da modificação do perfil de ácidos graxos pelo processo físico de fracionamento por cristalização (*winterização*). Este processo consiste em uma série de ciclos de refrigeração do biodiesel com a separação de componentes de alto ponto de fusão.

O processo de fracionamento do biodiesel gera uma melhoria das propriedades de fluxo a frio do combustível. Entretanto, este processo apresenta algumas desvantagens, a remoção das cadeias de ácidos graxos saturados promove

a redução do número de cetanos e a estabilidade oxidativa é diminuída, pela presença da grande quantidade de ésteres graxos insaturados.

A modificação genética é outra abordagem para a utilização de óleos com um perfil de ácidos graxos modificados gerando propriedades mais vantajosas para a produção do biodiesel. Knothe sugere o oleato de metila como principal componente do biodiesel, na solução dos problemas técnicos associados para melhorar as propriedades do biodiesel. Em termos de propriedades físico-químicas, o oleato de metila apresenta temperatura de fusão igual a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sendo suficiente na maioria das regiões com clima frio, e apresenta viscosidade cinemática de $4,51\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $21,33\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com relação à estabilidade à oxidação do oleato de metila, este apresenta um período de indução menor de 3 horas e é consideravelmente maior do que outros ésteres poli-insaturados como o linoleato e linolenato de metila, desta forma, não atende às normas americana (ASTM) e europeia (EN), sendo necessária a utilização de aditivos antioxidantes. Poucos trabalhos foram realizados na obtenção de óleos geneticamente modificados para a produção de biodiesel, provavelmente pelo longo tempo necessário no desenvolvimento de matérias-primas modificadas. [12, 21]

A utilização de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel é de grande interesse, pois o uso de matérias-primas convencionais não é suficiente para a substituição total do diesel. Portanto, os óleos vegetais não comestíveis têm gerado interesse significativo como o óleo de pinhão manso, óleo de fritura e gordura de animais e são utilizadas para a produção de biodiesel. Porém, a maioria apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados de C_{16} - C_{18} . Por exemplo, pinhão manso contém aproximadamente 21-22% de ácidos graxos saturados (palmítico e esteárico), produzindo um biodiesel com um ponto de névoa maior que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, apresentam os mesmos problemas técnicos. [22]

Em muitos estudos têm se mostrado que misturas de diesel com ésteres metílicos promovem melhorias nas propriedades de fluxo. De modo geral, o ponto de fluidez das misturas diesel/biodiesel com até 20% de biodiesel sofre uma redução de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, apenas com a realização da mistura. No entanto, para valores acima de 20% de biodiesel na mistura com o diesel de petróleo, ocorrem problemas relacionados com a operacionalidade à baixa temperatura. [20, 23-25]

A maioria dos combustíveis, como gasolina, querosene e o diesel apresentam algumas limitações. Cerca de vinte propriedades destes combustíveis podem ser

melhoradas, mantidas ou proporcionar novas características pelo o uso de aditivos. Os aditivos são adicionados em concentrações muito pequenas: a partir de alguns ppm (partes por milhão) até milhares de ppm. É importante que os aditivos adicionados melhorem algumas propriedades e que não prejudiquem outras propriedades dos combustíveis e, em geral, a qualidade. Alguns destes aditivos podem ajudar a manter a qualidade dos combustíveis (por exemplo, antioxidantes, estabilizantes, inibidores de corrosão, e biocidas). Outros podem melhorar o combustível (por exemplo, melhoradores de fluxo, agente redutor de arraste, demulsificante e antiespumantes); podem ser incluídos por razões legais (por exemplo, cores e marcadores) ou pode resolver problemas de motor (por exemplo, controle de depósito e de lubricidade). [26]

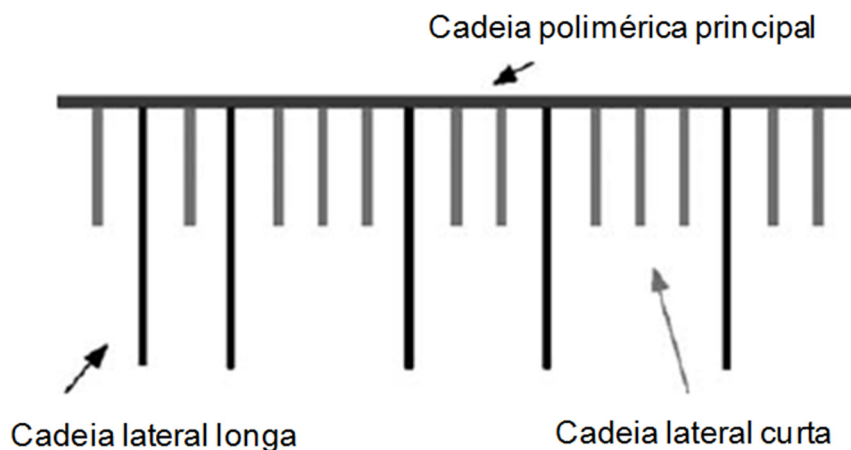
Melhorias das propriedades de fluxo do diesel de petróleo têm sido amplamente estudadas. Aditivos poliméricos representam uma classe de produtos conhecidos como dispersantes, melhoradores de fluxo, modificadores de cristais, redutores de ponto de fluidez e inibidores de deposição. Portanto, esses materiais são regularmente utilizados para controlar os fenômenos de cristalização, reduzir a viscosidade aparente, o limite de escoamento e ponto de fluidez de combustíveis líquidos. A função principal destes aditivos é a de retardar ou modificar o processo de cristalização dos constituintes parafínicos de óleos combustíveis. Porém, em algumas classes de compostos, é comum observar que sua ação exerce pouco ou nenhum efeito sobre o ponto de névoa, porque a formação inicial dos cristais não é inibida pela sua presença. [14, 23, 27-29]

Quando o diesel ou biodiesel é resfriado, o combustível atinge uma temperatura (ponto de névoa) na qual ocorre a formação dos primeiros cristais com a precipitação dos componentes de alto ponto de fusão. As moléculas de parafinas tendem a cristalizar primeiro na forma de agulhas, que vão se associando e formando cristais maiores ou géis. Diminuindo a temperatura, esses cristais começam a se aglomerar e formar uma rede cristalina, aprisionando as moléculas do combustível dentro da rede cristalina (ponto de fluidez) podendo entupir rapidamente linhas e filtros de combustível. A maneira mais simples de resolver esse tipo de problema é através do uso de aditivos poliméricos que atuarão no controle do processo de cristalização.

A estrutura química dos aditivos poliméricos, utilizados como melhoradores de fluxo a frio de petróleo e derivados, assemelha-se a um polímero pente como mostrado na FIGURA 5. As cadeias laterais longas são adicionadas na estrutura

principal do polímero e intercaladas com cadeias curtas. Essas cadeias laterais podem ser lineares ou ramificadas e devem conter pelo menos 14 átomos de carbono para que o aditivo possa interagir com a parafina. Os espaçamentos entre as cadeias longas, obtidos através da presença de cadeias laterais curtas, agem como diluentes inertes e ajudam a controlar o grau de interação. [30]

FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS

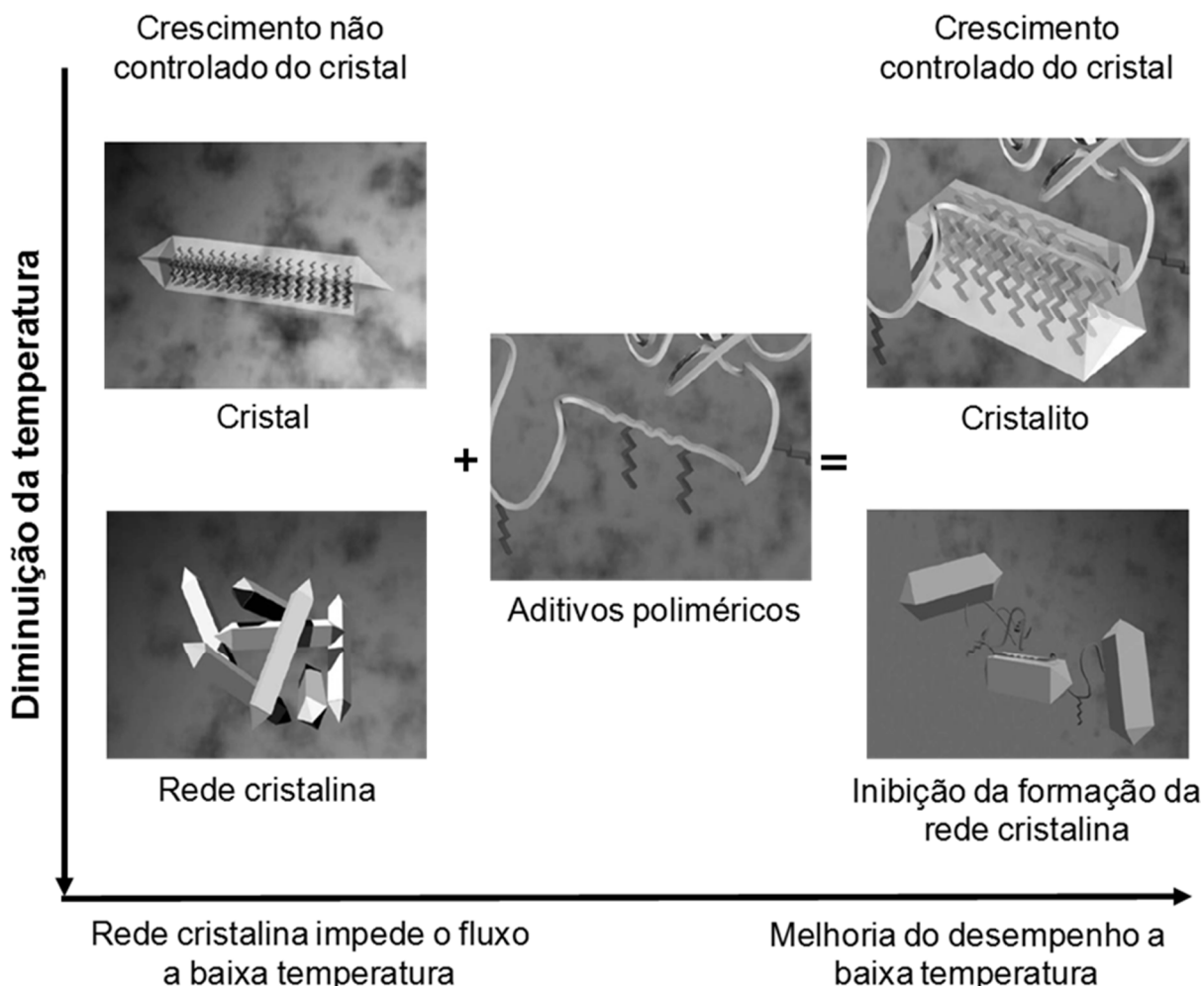


FONTE: Adaptado de RUDNICK, L. R., LUBRICANT ADDITIVES: CHEMISTRY AND APPLICATIONS, 2009, CRC PRESS.

Nos aditivos, as moléculas de parafina cocrystalizam nas longas cadeias laterais ligadas na cadeia principal polimérica, inibindo, por impedimento estérico, a sua aglomeração e, conseqüentemente, a formação de estruturas organizadas de maiores dimensões, responsáveis pela redução do fluxo de óleos crus e seus derivados. [30, 31]

O mecanismo da ação dos aditivos melhoradores de fluxo é mostrado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - MECANISMO DA AÇÃO DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS

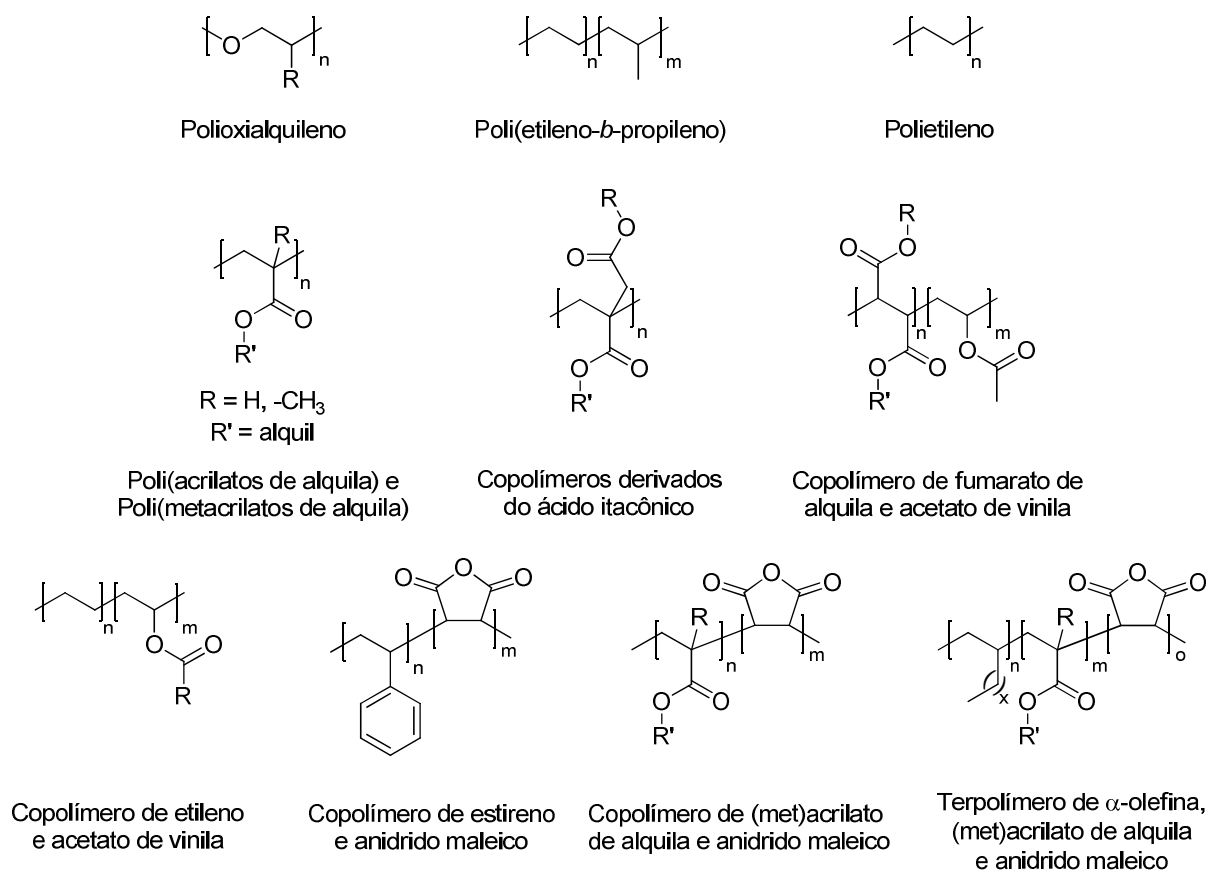


FONTE: Adaptado de RUDNICK, L. R., LUBRICANT ADDITIVES: CHEMISTRY AND APPLICATIONS, 2009, CRC PRESS.

Para que compostos poliméricos apresentem características que os creditem como aditivos redutores do ponto de fluidez, é necessário que estes contenham uma fração da molécula semelhante às “parafinas” presentes nos óleos em questão, para que a cocrystalização ocorra eficientemente. ^[14] O polímero também precisa conter um componente polar que limite o grau de cocrystalização, além de apresentar uma estrutura que, quando ligada ao cristal de parafina, interfira no crescimento do cristal. Ainda, outras características gerais do polímero devem ser consideradas, tais como (a) a quantidade de grupamentos alquílicos substituídos na estrutura, que devem conter comprimento de cadeia suficientemente longo; (b) o distanciamento e a massa molar média das cadeias hidrocarbônicas pendentes; (c) quando se tratar de um copolímero, a razão média entre os comonômeros; (d) a estabilidade do aditivo; e (e) a natureza amorfa ou cristalina do polímero. ^[14, 32]

Como visto, diversos fatores afetam a relação estrutura *versus* atividade de aditivos poliméricos redutores de ponto de fluidez. Para este estudo, muitos exemplos são encontrados na literatura (FIGURA 7).

FIGURA 7 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ADITIVOS POLIMÉRICOS REDUTORES DE PONTO DE FLUIDEZ



O uso de materiais poliméricos como aditivos em diversos trabalhos é encontrado na literatura. Machado e colaboradores relatam os copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA) com grau de acetato de vinila variando entre 20 a 80% na composição, utilizando de 50 a 5000 ppm para a redução do ponto de fluidez de petróleo brasileiro. [33] Ashbaugh e colaboradores estudaram a influência de segmentos amorfos e cristalinos em copolímeros em bloco de etileno e buteno na modificação de cristais parafínicos utilizando soluções de n-decano contendo alcanos de 24 a 36 carbonos como modelo. [34] Marie e colaboradores descrevem o estudo do EVA de baixa massa molar contendo 12 mol% de acetato de vinila como aditivo (500 ppm) em duas soluções-modelo: 1) solução de etilbenzeno contendo 5% em massa de uma mistura (1:2:1) de eicosano (C₂₀), docosano (C₂₂) e tetracosano (C₂₄);

2) uma solução de querosene contendo 4% em massa da mistura de parafina (C_{21} a C_{28}). [35]

Duffy e Rodger utilizaram o poli(acrilato de octadecila) como aditivo em estudos de inibição de formação de cristais parafínicos de octacosano (C_{28}) através de métodos de Monte Carlo e simulação de dinâmica molecular. [36]

Na redução do ponto de fluidez em amostras de óleo diesel brasileiro, Soldi e colaboradores utilizaram copolímeros de metacrilato de metila e metacrilatos de cadeia longa (tetradecila, hexadecila e octadecila) alcançando a redução de 22 °C no ponto de fluidez com a adição de apenas 50 ppm de aditivo. [29]

Terpolímeros com α -olefinas lineares, vinílicos e maleicos são utilizados como aditivos. Xu e colaboradores relataram a síntese de terpolímeros utilizando o 1-octadeceno, estireno e anidrido maleico modificado com octadecilamina. O efeito destes terpolímeros sobre as propriedades de fluxo a frio foram realizadas em um óleo cru e em uma solução contendo 4% em massa de hexatriacontano (C_{36}) em decano como modelos. [37]

Deshmukh e Bharambe sintetizaram copolímeros de acrilatos de alquila e anidrido maleico parcialmente N-alquilada com hexadecilamina, para estudos reológicos e de redução do ponto de fluidez de óleo cru (Gujarat, Índia). A redução de 27 °C no ponto de fluidez foi observada com a adição de 1000 ppm do aditivo contendo acrilato de tetradecila na composição do copolímero. [38]

Baruah e colaboradores indicaram a utilização de copolímeros de fumarato de didocosila com acetato de vinila e (met)acrilatos de alquila como aditivos melhoradores de fluxo a frio. [39]

Copolímeros derivados do ácido itacônico e estireno foram estudados por Al-Sabagh e colaboradores. O ponto de fluidez de um óleo lubrificante foi reduzido em 33 °C com a adição de 2000 ppm do copolímero de itaconoato de hexadecila e estireno (1:1 de proporção molar). [40]

Al-Sabagh e colaboradores também estudaram copolímeros de estireno e anidrido maleico. Esses aditivos foram investigados como melhoradores de fluxo a frio de óleo cru egípcio e, com adição de 10.000 ppm houve a redução do ponto de fluidez de 27 °C para -3 °C. [41]

Sern e colaboradores estudaram doze compostos poliméricos e surfactantes, dentre eles, duas amostra comerciais de surfactantes não iônicos à base

poli(oxietileno). Estes compostos foram testados para modificar o ponto de fluidez, a adição de 2% em massa em ésteres metílicos de óleo de palma. [42]

1.3 ADITIVOS POLIMÉRICOS PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO

Diversos problemas estão relacionados à cristalização de parafinas durante o transporte, a estocagem e a utilização de óleo diesel derivado de petróleo parafínico, principalmente onde as temperaturas de serviço são ou se tornam muito baixas, ocasionando uma elevada frequência de manutenção de equipamentos e remoção de depósitos já formados. Estes problemas vêm sendo estudados e discutidos há anos pelos diversos setores da indústria do petróleo e ainda não foram totalmente elucidados. A utilização de aditivos, como um método preventivo de deposição e/ou cristalização das parafinas, tem sido bastante estudada em diversas regiões do mundo, porém muito pouco estudada no Brasil. Apesar da evolução dos aditivos comerciais existentes, sabe-se que não existe um aditivo universal, principalmente porque a eficiência do aditivo depende da composição química do óleo, que é muito variável.

Os mesmos problemas causados pelas parafinas sobre o fluxo a frio dos derivados de petróleo são observados no biodiesel e nas misturas biodiesel-petrodiesel, limitando a comercialização do biocombustível e também a diversificação de matéria-prima para a produção de biodiesel. Ao contrário do que vem acontecendo com o petrodiesel, os estudos para o estabelecimento de uma relação entre a estrutura química do aditivo e as propriedades de fluxo a frio do biodiesel e de suas misturas são muito raros.

Este trabalho visa estudar o comportamento de fluxo a frio de alguns tipos de biodiesel na presença de ésteres poliméricos estabelecendo a relação entre a composição dos diferentes tipos de biodiesel e a composição dos aditivos poliméricos auxiliando na elucidação da relação estrutura *versus* desempenho dessa classe de aditivo.

Para o desenvolvimento de aditivos como melhoradores das propriedades de fluxo a frio do biodiesel puro e de suas misturas, a literatura mostra poucos trabalhos utilizando aditivos poliméricos com grupos pendentes longos, se considerarmos a diversidade de composição possível variando a fonte oleaginosa. O estudo da

composição do aditivo e do efeito do posicionamento de grupamentos polares na cadeia pendente e sua distância do esqueleto polimérico também não têm sido estudados com relação ao efeito anticongelante destes biocombustíveis.

Outro estudo de interesse sobre o comportamento dos aditivos poliméricos envolve o estudo da posição do grupo carbonila dos ésteres em relação à cadeia principal dos copolímeros, uma vez que a literatura apresenta poucos estudos estruturais deste tipo de polímero. [43, 44]

Neste sentido, os derivados de ácidos ω -alquenóicos, dentre os quais os ácidos 5-hexenóico e 10-undecenóico foram escolhidos nesse Trabalho para serem utilizados em estudos de polimerização e copolimerização com diferentes comonômeros.

Os ésteres de 5-hexenoato de alquila apresentam três grupos metilênicos (CH_2) e os ésteres de 10-undecenoato de alquila apresentam oito grupos metilênicos (CH_2) entre o grupo carboxílico e a insaturação vinílica. Esta característica se assemelha com os monômeros do tipo α -olefinas que apresentam a insaturação isolada e amplamente utilizados em reações de copolimerização por radicais livres. [45, 46]

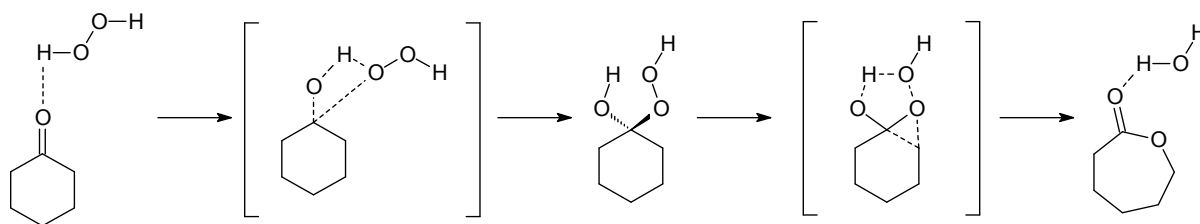
1.3.1 Ácido 5-Hexenóico

Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre a síntese do ácido 5-hexenóico e de seus derivados e nenhuma informação da sua utilização como monômero em sínteses de materiais poliméricos.

Para a obtenção do ácido 5-hexenóico, a literatura relata que o processo ocorre através da oxidação da ciclohexanona utilizando o peróxido de hidrogênio 30%.

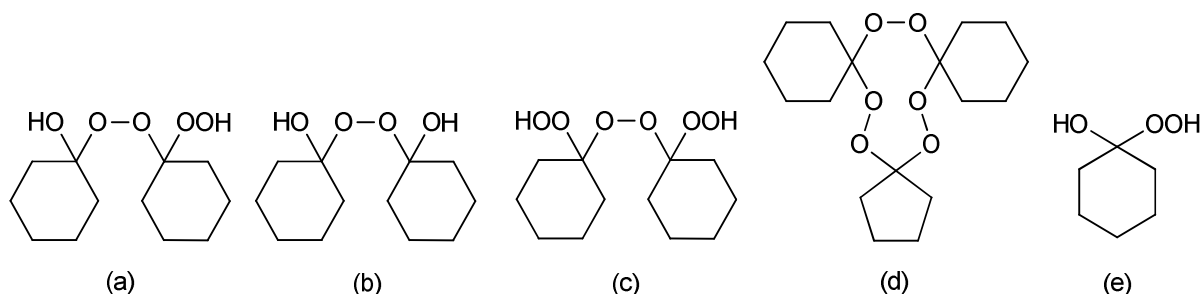
O mecanismo de Baeyer-Villiger (FIGURA 8) envolve dois passos: 1) o ataque nucleofílico na cetona para formar um aduto tetraédrico conhecido como intermediário Criegee; 2) rearranjo concertado do intermediário Criegee para formar o éster ou lactona e um ácido carboxílico. Quando o peróxido de hidrogênio é usado como oxidante, a água é obtida como um produto em vez do ácido, mas a reação supostamente ocorre através do mesmo mecanismo. [47]

FIGURA 8 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DA CICLOEXANONA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

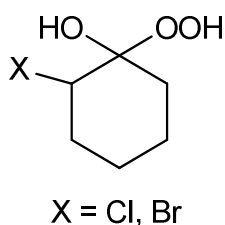


Quando a cicloexanona reage com peróxido de hidrogênio, formam-se misturas de peróxidos (FIGURA 9). [48]

FIGURA 9 - DERIVADOS DO PERÓXIDO DA CICLOEXANONA



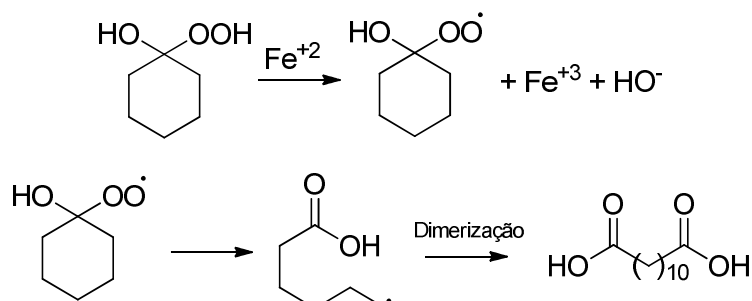
Dependendo do método de preparação, uma ou outra dessas estruturas é formada. Todas as outras conversões do derivado do peróxido da cicloexanona podem ser consideradas como o 1-hidroperoxi-cicloexanol (e), o que não foi isolado puro, mas Kharasch preparou análogos α -halogenados a partir do peróxido de cicloexanona α -halogenado (FIGURA 10). [48, 49]

FIGURA 10 - PERÓXIDO DA CICLOEXANONA α -HALOGENADO

A reação da quantidade equimolar de sulfato de ferro (II) e derivados de peróxido da cicloexanona gera um bom rendimento do ácido dodecanodióico, em conjunto com o ácido capróico, ácido ω -hidroxi-capróico, ácidos poliméricos e cicloexanona. Em baixa temperatura entre -10 a 0 °C é favorecida a formação do

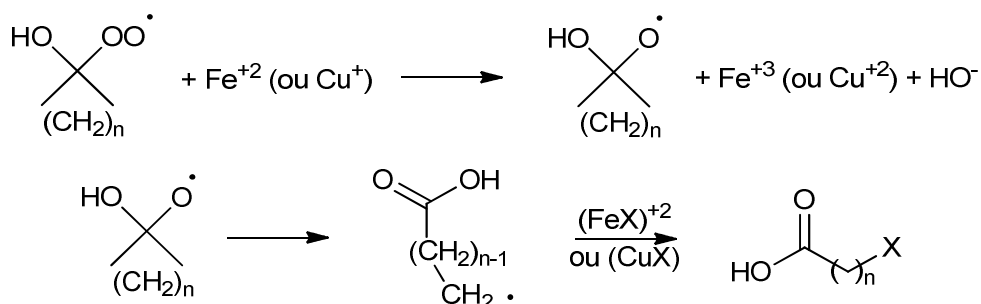
ácido dodecanodióico (FIGURA 11). Estas reações se processam através de mecanismo envolvendo radicais livres. [48, 49]

FIGURA 11 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO ÁCIDO DODECANODIÓICO



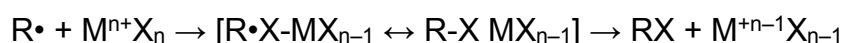
Vários processos se baseiam nas reações redox de derivados de peróxido da cicloexanona e outros peróxidos alicíclicos. Reações com soluções aquosas de 1-hidroperoxicicloalcanóis com quantidades equimolares de sais de ferro (II) ou cobre (I), na presença de um excesso de haletos de hidrogênio (ou de seus sais), ou com azidas de metais alcalinos, cianetos, ou outros sais, em temperatura entre -30 a 30 °C geram bons rendimentos dos ácidos ω -alcanóicos substituídos correspondentes (FIGURA 12). [48]

FIGURA 12 - OBTENÇÃO DO ÁCIDO ω -ALCANÓICO SUBSTITUÍDO



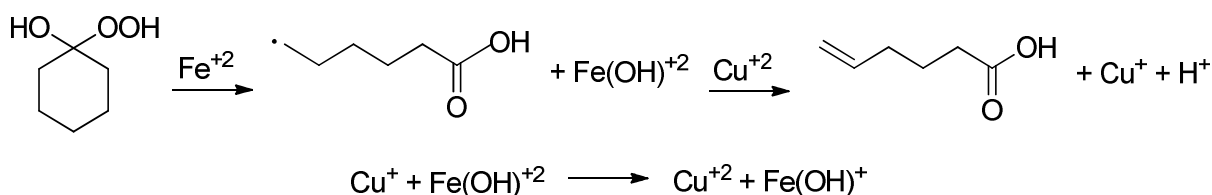
A oxidação dos radicais livres por sais metálicos (FIGURA 13), geralmente de haletos de ferro (II) ou cobre (II), envolvendo a reação acima, procede por transferência da ligação, a redução do sal metálico ocorre com a transferência direta da ligação com o haleto, ligando-se ao radical livre no estado de transição. [48]

FIGURA 13 - REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES POR SAIS METÁLICOS



Na ausência de um ligante adequado, os radicais livres são oxidados, em condições análogas, por uma reação de competição que envolve a transferência de elétrons. Por exemplo, ácido dodecanodióico não é produzido quando 1-hidroperoxicicloexanol reage com uma mistura de FeSO_4 e CuSO_4 , o produto principal da reação que é o ácido 5-hexenóico, que é formado pelo mecanismo abaixo (FIGURA 14). [48-55]

FIGURA 14 - OBTENÇÃO DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO

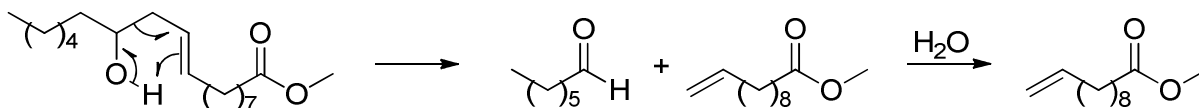


Não se imagina que um íon carbônio clássico é produzido como um intermediário na presente reação, uma vez que quando é realizado em meio aquoso ou alcoólico, apenas uma quantidade muito pequena de ácido hexanóico substituída é obtido. O rendimento ótimo de ácido 5-hexenóico não pode ser obtido se quantidades catalíticas de sais metálicos forem utilizadas. Na prática quantidades relativamente altas de FeSO_4 (100-200% com base na H_2O_2) e quantidades ligeiramente menores de CuSO_4 (cerca de 50 mol%) são necessários. [48-55]

1.3.2 Ácido 10-Undecenóico

O ácido 10-undecenoíco é obtido através da pirólise do óleo de rícino ou do ricinoleato de metila. O óleo de rícino apresenta em sua composição mais de 90% de ácido ricinoleico. O mecanismo ocorre por rearranjo de McLafferty do ricinoleato de metila formando heptaldeído e o 10-undecenoato de metila, que depois da reação de hidrólise produz o ácido 10-undecenóico (FIGURA 15). [56]

FIGURA 15 - REARRANJO DE McLAFFERTY DO RICINOLEATO DE METILA



Na literatura, diversos trabalhos são encontrados na produção de materiais poliméricos derivados do ácido 10-undecenóico. Poliésteres (FIGURA 16) e poliamidas (FIGURA 17) são obtidos por polimerização em etapas. [56]

FIGURA 16 - SÍNTESE DO POLI[(10-HIDROXI) UNDECANOATO]-co-[(10-HIDROXIMETIL) DECANOATO]

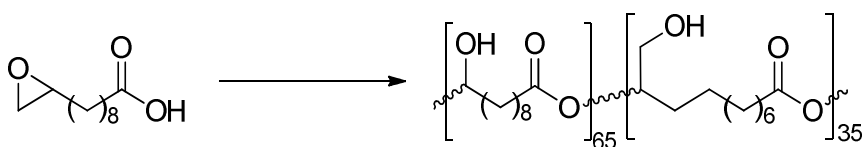
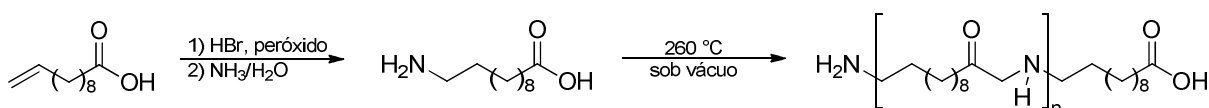
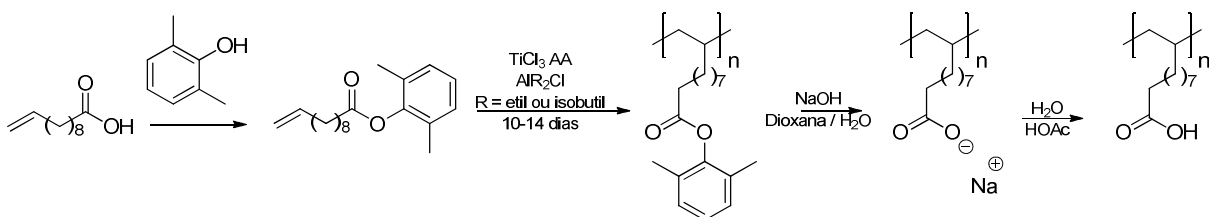


FIGURA 17 - SÍNTESE DO NYLON-11



A polimerização do 10-undecenoato de sódio em água acima da concentração micelar crítica é realizada em condições altamente energéticas, como a utilização de raios gama e UV, o persulfato de amônio utilizado como iniciador. Porém estes métodos produzem oligômeros em baixos rendimentos. [57] A reação de homopolimerização do ácido 10-undecenóico também é encontrada na literatura (FIGURA 18). O ácido 10-undecenóico é esterificado com 2,6-dimetilfenol. A polimerização do éster foi realizada com inicialização com metal de transição contendo TiCl_3 e alumínio ativado (AA) utilizando cloreto de dietilalumínio ou cloreto de diisobutilalumínio em um sistema de coordenação. Após a polimerização, foi realizada a hidrólise com uma base e depois com a conversão para ácido. Entretanto, para a obtenção destes polímeros em altos rendimentos, a reação dura duas semanas. [58]

FIGURA 18 - HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO 10-UNDECENÓICO



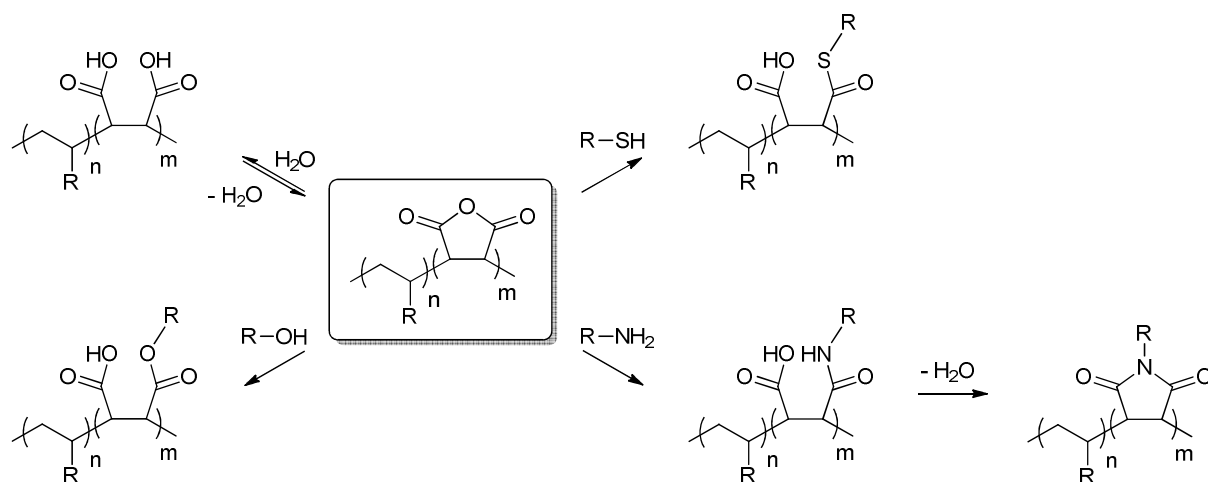
1.3.3 Copolímeros de Anidrido Maleico

A copolimerização do anidrido maleico é bastante interessante, pois dificilmente obtêm-se homopolímeros de anidrido maleico e, além disso, sua copolimerização mostra uma forte tendência para a obtenção de copolímeros alternados. [59]

As reações de copolimerização via radicais livres resultam geralmente na formação de copolímeros aleatórios. Ao mesmo tempo, certos pares de monômeros utilizados para a obtenção de copolímeros, apresenta alternância na formação, independentemente da composição da mistura de monômeros. Este comportamento é característico em um sistema de monômeros doadores de elétrons e aceptores de elétrons. Utilizando como exemplo, um sistema estireno e anidrido maleico, o estireno é um monômero rico em elétrons, enquanto o anidrido maleico é um monômero deficiente em elétrons. Alguns estudos sugerem que a tendência alternada em algumas copolimerizações poderia surgir a partir da participação de um monômero-monômero doador-receptor de elétrons ou a formação de complexo de transferência de carga (CTC) na reação de propagação. Antes desta sugestão, que tinha sido geralmente assumido que qualquer tendência alternada era uma consequência das reatividades inerentes dos monômeros e radicais envolvidos. [59, 60]

Os copolímeros de anidrido maleico são considerados polímeros funcionais ou reativos. Sua reatividade se dá através das unidades de anidrido maleico, presente na cadeia principal do polímero, que reagem facilmente com nucleófilos (FIGURA 19) como água, álcoois, tióis, aminas, e outros. [60]

FIGURA 19 - MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO



Os copolímeros de anidrido maleico e α -olefina apresentam uma estrutura alternada dos dois monômeros e foram utilizados como aditivos redutores do ponto de fluidez de óleo cru. Khidr sintetizou copolímeros de anidrido maleico com 1-octeno e 1-tetradeceno, as unidades do anidrido maleico dos copolímeros foram modificadas com o reagente NAFOL1822B (uma mistura de álcoois graxos de C_{16} a C_{24}). [45]

1.3.4 Copolímeros de (Met)acrilato de Alquila

Assim como os copolímeros de anidrido maleico, os copolímeros de (met)acrilato de alquila são mais estudados como aditivos poliméricos. Os monômeros acrílicos e metacrílicos copolimerizam entre si e também com um grande número de monômeros vinílicos por polimerização via radicais livres contribuindo para a diversificação estrutural dos aditivos poliméricos. [14]

Os copolímeros de acrilatos de alquila e α -olefina são obtidos por polimerização radicalar. Nassar e Ahmed sintetizaram copolímeros de acrilato de butila com α -olefinas (1-octeno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno e 1-octadeceno). Esses copolímeros foram estudados como melhoradores de viscosidade e redutores do ponto de fluidez de óleo lubrificante. [46]

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver aditivos poliméricos a partir de monômeros que apresentam um grande distanciamento entre os grupos funcionais e o esqueleto polimérico principal, visando o estudo da relação entre a estrutura química e o desempenho do aditivo para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de biodiesel derivado de diferentes fontes vegetais e de suas misturas biodiesel/diesel brasileiro.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar as propriedades de fluxo a frio, principalmente ponto de névoa e ponto de fluidez, do biodiesel metílico comercial, biodiesel metílico de canola e de soja, e das misturas de cada tipo de biodiesel com diesel de petróleo brasileiro, em diferentes composições.

Sintetizar e caracterizar os aditivos poliméricos que apresentem características estruturais adequadas à melhoria das propriedades de fluxo a frio dos diferentes tipos de biodiesel estudados e suas misturas.

Sintetizar e caracterizar copolímeros, de variadas composições, envolvendo metacrilatos de alquila, acrilatos de alquila, anidrido maleico, maleatos de alquila e ésteres de alquila derivados de ácidos insaturados com diferentes tamanhos de cadeia, tais como 5-hexenoato de alquila e 10-undecenoato de alquila.

Estudar a influência da natureza da matriz polimérica, da massa molar dos polímeros, da composição dos copolímeros e da concentração dos variados materiais poliméricos sobre o desempenho como aditivos, através da determinação do ponto de névoa e de fluidez dos diferentes óleos combustíveis aditivados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O biodiesel metílico comercial (teor de ésteres = 98,6%) e o óleo diesel S10 não aditivado utilizados neste trabalho foram doados pela REPAR/PETROBRAS.

O biodiesel metílico de soja foi sintetizado pelo grupo de pesquisa LEQUIPE/UFPR (teor de ésteres = 99,3%). O biodiesel metílico de canola B100 foi doado pela UNIGRAZ/AUSTRIA (teor de ésteres = 99,6%).

Todos os solventes e reagentes utilizados: 2,2'-azo-bis(isobutironitrila) 98% (AIBN - MERCK), Ácido *p*-toluenossulfônico P.A. 98,5% (PTSA - VETEC), Acrilato de metila 99% (SIGMA-ALDRICH), Acrilato de dodecila 90% (SIGMA-ALDRICH), Acrilato de octadecila 97% (SIGMA-ALDRICH), Anidrido maleico 99% (VETEC), Cloreto de colina 98% (EASTMAN KODAK), Cloreto de zinco 98% (MERCK), Clorofórmio P.A. 99,8% (VETEC), Etanol P.A. 99,8% (VETEC), Metacrilato de metila P.A. 99% (SIGMA-ALDRICH), Metanol P.A. 99,8% (VETEC), Peróxido de benzoíla 75% (BPO - CARLO-ERBA), Tolueno P.A. 99,5% (VETEC), Xileno P.A. (VETEC), Metacrilato de dodecila 96% (SIGMA-ALDRICH), Metacrilato de octadecila (SIGMA-ALDRICH) foram purificados e/ou secos de acordo com a literatura. ^[61]

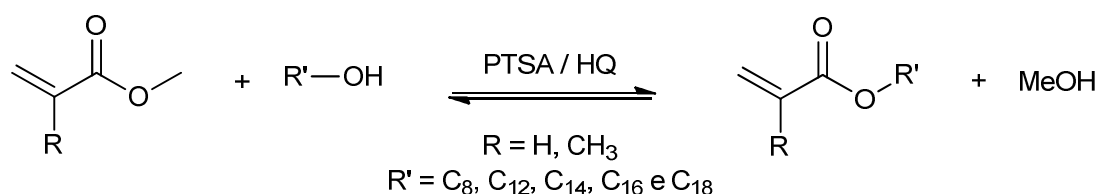
Os demais reagentes e solventes: 10-Undecenoato de butila 98% (SIGMA-ALDRICH), 10-Undecenoato de etila 97% (SIGMA-ALDRICH), 10-Undecenoato de metila 96% (SIGMA-ALDRICH), 1-Dodecanol 98% (SIGMA-ALDRICH), 1-Hexadecanol 99% (SIGMA-ALDRICH), 1-Octadecanol 99% (SIGMA-ALDRICH), 1-Octanol 99% (SIGMA-ALDRICH), 1-Tetradecanol 97% (SIGMA-ALDRICH), Acetato de cobre hidratado (CARLO-ERBA), Acetato de etila P.A. 99,5% (NEON); Ácido 10-undecenoico 98% (SIGMA-ALDRICH), Ácido sulfúrico concentrado 98% (BIOTEC), Cicloexanona (SYNTH), Clorofórmio deuterado (SIGMA-ALDRICH), Éter de petróleo 30-60 °C (VETEC), Éter etílico 99,5% (VETEC), Florisil 60-100 *mesh* (SIGMA-ALDRICH), Hexano 99% (VETEC), Hidroquinona 99% (CHIMIE TEST), Peróxido de hidrogênio 30% (BIOTEC), Sílica gel 60 G (MERCK), Sulfato de cobre pentahidratado (RIEDEL-DE HAEN), Sulfato de ferro heptahidratado (IMPEX), Sulfato de magnésio anidro (VETEC); Sulfato de sódio anidro (VETEC), Tetraidrofurano (Grau espectroscópico UV/HPLC) 99,5% (VETEC), trifluoreto de boro eterato (Et₂O.BF₃) 48% (ACROS), foram utilizados como recebidos.

3.2 SÍNTESE DOS MONÔMEROS

Todos os procedimentos descritos a seguir foram realizados, no mínimo, em duplicata para a confirmação dos resultados.

3.2.1 Síntese dos Acrilatos de Alquila e Metacrilatos de Alquila

Os monômeros acrílicos e metacrílicos foram obtidos através da reação de transesterificação do (met)acrilato de metila com álcoois de diversos tamanhos de cadeia na razão molar 3:1.



Para a síntese do acrilato de octila foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL, acrilato de metila (27 mL, 0,3 mol), 1-octanol (15,75 mL, 0,1 mol), ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA, 1,712 g, 9 mmol, 3 mol%, em relação ao monômero) como catalisador e hidroquinona (HQ, 0,6607 g, 6 mmol, 2 mol%, em relação ao monômero) como inibidor de polimerização.

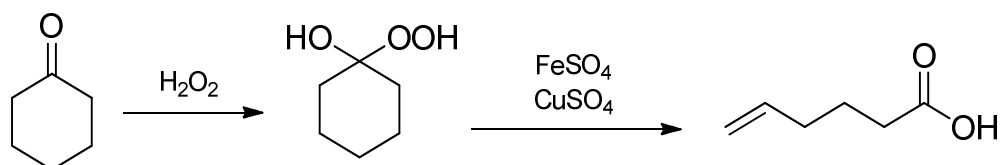
A reação foi realizada a 110 °C por 17 horas. O excesso de acrilato de metila foi destilado à pressão reduzida e o meio reacional foi solubilizado em hexano e purificado em coluna contendo Florisil®. A solução contendo o produto foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e, para eliminação do solvente, foi utilizado o rotaevaporador. O produto obtido foi caracterizado por FTIR e RMN de ¹H e ¹³C.

Esta metodologia foi utilizada para a síntese dos acrilatos de tetradecila, hexadecila, utilizando os álcoois, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol e em cada síntese respectivamente.

A mesma metodologia foi utilizada também para a síntese dos metacrilatos de octila, tetradecila, hexadecila, utilizando os álcoois 1-octanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, respectivamente.

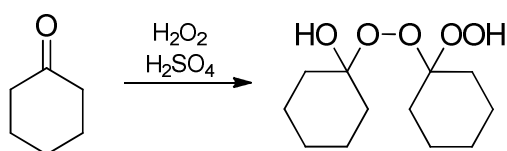
3.2.2 Síntese do 5-Hexenoato de Alquila

3.2.2.1 Síntese do ácido 5-hexenóico



A uma solução de cicloexanona (5,2 mL; 50 mmol) em metanol (5,0 mL), preparada em um balão de fundo redondo de 50 mL, foi adicionado peróxido de hidrogênio 30% (11,4 mL; 0,1 mol) gota a gota, à temperatura ambiente (20-25 °C), durante 30 minutos. Esta solução foi adicionada sobre uma solução aquosa, contida em um balão de fundo redondo de 250 mL, composta por $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13,9 g; 50mmol) e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12,5 g; 50 mmol) em 90 mL de água destilada. O meio reacional foi mantido entre 18-20 °C, sob agitação magnética durante 2 horas. A fase aquosa foi separada e a fase orgânica foi três vezes lavada com éter etílico (10 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa de NaOH 20% e a camada alcalina foi acidificada com uma solução aquosa de H_2SO_4 20% até o pH 2, sendo extraído com éter etílico (10 mL) três vezes. A solução etérea foi seca com MgSO_4 anidro e para eliminação do solvente foi utilizado o rotaevaporador. A purificação do ácido 5-hexenóico foi realizada através da destilação à pressão reduzida.

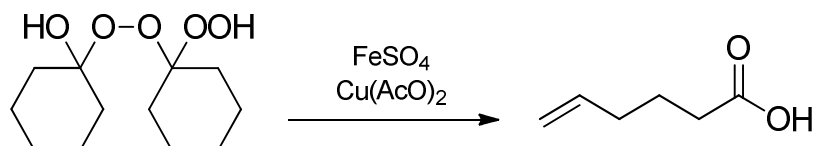
3.2.2.2 Preparação do 1-hidroxi-1'-hidroperoxidicicloexila



O peróxido de hidrogênio 30% (6,0 mL; 50 mmol) foi adicionado, gota a gota, sobre uma mistura de cicloexanona (5,2 mL; 50 mmol) e H_2SO_4 2 mol L^{-1} (0,5 mL; 1mmol) contido em béquer de 100 mL. A temperatura desta solução foi mantida em 35 °C durante 45 minutos. O produto sólido formado foi triturado, com o auxílio de um

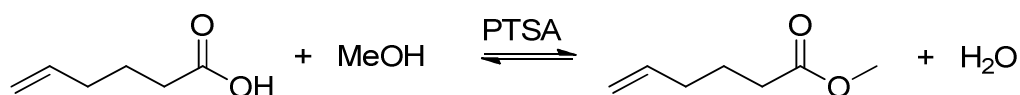
bastão de vidro e lavado com água destilada gelada. O sólido úmido foi utilizado na etapa seguinte de preparação do ácido 5-hexenóico.

3.2.2.3 Preparação do ácido 5-hexenóico



Em um balão de fundo redondo de 1 litro de capacidade, foi preparada uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13,9 g; 50 mmol) em 200 mL de metanol e a esta solução, foi adicionado acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 17,5 g; 88 mmol) formando uma suspensão. O peróxido preparado na etapa anterior, ainda úmido, foi adicionado rapidamente à suspensão. A temperatura do meio reacional foi mantida em 10 °C através de um banho de gelo, e permaneceu sob agitação magnética durante 1 hora. O excesso de metanol foi evaporado até um quarto do volume inicial. Nesta solução foram adicionados 25 mL de solução de H_2SO_4 2 mol L^{-1} e os precipitados inorgânicos formados foram separados por filtração simples. A solução alcoólica foi acrescida de 50 mL de éter de petróleo para realizar a extração do produto. Em seguida, mais duas extrações foram realizadas (50 mL de éter de petróleo em cada) e uma última extração foi realizada utilizando éter etílico (50 mL). As fases orgânicas reunidas e para a eliminação do solvente foi utilizado o rotaevaporador e o ácido 5-hexenóico puro foi obtido em uma etapa posterior de destilação à pressão reduzida.

3.2.2.4 Síntese do 5-hexenoato de metila

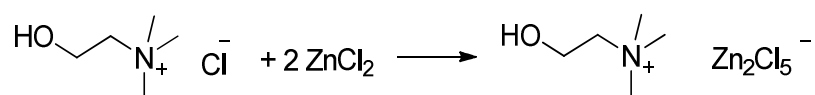


O ácido 5-hexenóico (0,952 g; 83,4 mmol) foi submetido à reação de esterificação com excesso de metanol (13,4 mL 0,33 mol) na presença de ácido *p*-toluenossulfônico (0,1586 g; 0,83 mmol; 1 mol%, em relação ao ácido) como catalisador e hidroquinona como inibidor de polimerização (0,1837 g; 1,66 mmol; 2 mol%, em relação ao ácido). A reação foi realizada a 80 °C por 17 horas. Ao final da

reação, o metanol foi retirado utilizando o rotaevaporador e o produto foi lavado com solução aquosa de NaOH 20% e extraído com clorofórmio (10 mL, por duas vezes). A solução do produto em clorofórmio foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente foi retirado em evaporador rotatório. O produto líquido obtido foi seco em estufa à vácuo, a 60 °C, até massa constante.

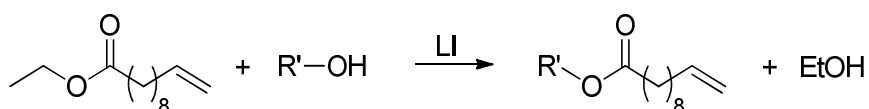
3.2.3 Síntese do 10-Undecenoato de Alquila

3.2.3.1 Síntese do líquido iônico cloreto de colina cloreto de zinco



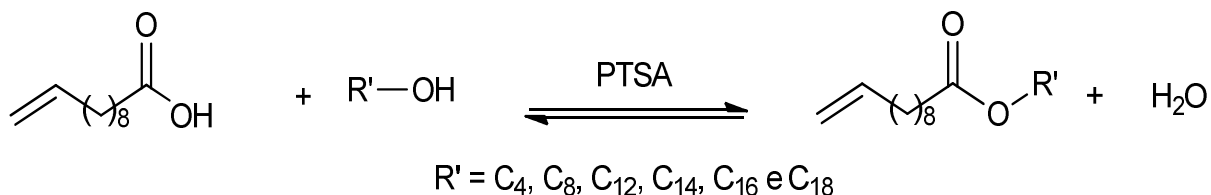
Em um balão de fundo redondo de 100 mL, o cloreto de colina (5,07 g; 36,3mmol) foi misturado com cloreto de zinco (9,9 g; 72,6 mmol) e aquecidos a 150 °C com agitação magnética até a obtenção de um líquido incolor.

3.2.3.2 Síntese do 10-undecenoato de alquila, utilizando o catalisador cloreto de colina cloreto de zinco



Para a síntese do 10-undecenoato de octadecila foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL, o 10-undecenoato de etila (5,69 mL, 0,024 mol), 1-octadecanol (6,5 g, 0,024 mol) e líquido iônico cloreto de colina cloreto de zinco (10g, 0,024 mol,) como catalisador em quantidades equimolares. A reação foi realizada a 120 °C, com agitação magnética durante 17 horas. A camada superior contendo os reagentes e o produto foi separada ainda quente e o produto foi purificado por cromatografia em coluna utilizando Sílica gel 60 G como eluente, a solução de acetato de etila:hexano 90:10 (v/v).

3.2.3.3 Síntese do 10-undecenoato de alquila, utilizando o catalisador ácido *p*-toluenossulfônico



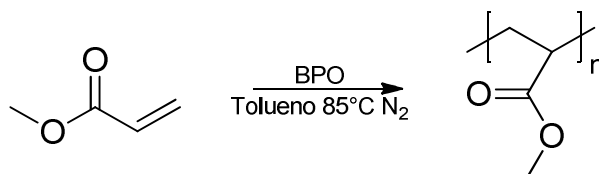
Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados o ácido 10-undecenóico (10 mL, 49,5 mmol) e o 1-octadecanol (12,172 g, 45 mmol). Foi utilizado o ácido *p*-toluenossulfônico (0,2825 g, 1,485 mmol, 3 mol% em relação ao ácido) como catalisador e o tolueno (95 mL, 1 mol L⁻¹). Foi montado um sistema de destilação contendo um Dean-Stark e foi mantido em refluxo durante 15 horas. O meio reacional foi precipitado em metanol por duas vezes. O produto obtido foi utilizado o rotaevaporador para a retirada do solvente, e em seguida, levado à estufa a vácuo 60 °C para secagem.

Esta metodologia foi utilizada para a síntese dos 10-undecenoatos de octila, dodecila, tetradecila, hexadecila, utilizando os álcoois, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol e 1-hexadecanol em cada síntese respectivamente.

3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS POLIMÉRICOS

Todos os procedimentos descritos a seguir foram realizados, no mínimo, em duplicata para a confirmação dos resultados.

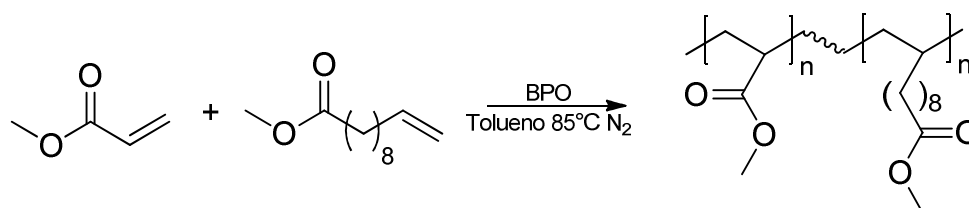
3.3.1 Polimerização do Acrilato de Metila



Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados o acrilato de metila (5 mL; 0,055 mol), peróxido de benzoíla (0,3997 g; 1,65 mmol; 3 mol%) como

iniciador de polimerização, tolueno (2,75 mL; 20 mol L⁻¹) e atmosfera de nitrogênio. A reação foi realizada a 85 °C, com agitação magnética durante 24 horas. O polímero formado foi purificado por precipitação em metanol, solubilizado em clorofórmio e precipitado novamente em metanol. O polímero foi seco em estufa a vácuo, em temperatura de 60 °C até massa constante.

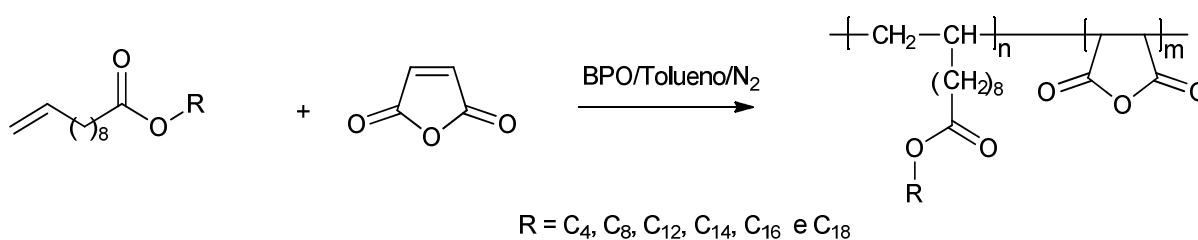
3.3.2 Copolimerização do Acrilato de Metila e 10-Undecenoato de Metila



Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados o acrilato de metila (0,9 mL; 0,01 mol), o 10-undecenoato de metila (2,25 mL; 0,01 mol), o peróxido de benzofila (0,1453 g; 0,6 mmol; 3 mol%) como iniciador de polimerização, tolueno (10,0 mL; 2 mol L⁻¹) e atmosfera de nitrogênio. A reação foi realizada a 85 °C, com agitação magnética por 24 horas. O copolímero formado foi purificado por precipitação em metanol, solubilizado em clorofórmio e precipitado novamente em metanol. O copolímero foi seco em estufa a vácuo, em temperatura de 60 °C.

Esta metodologia foi utilizada para as sínteses dos copolímeros de acrilato de metila e 10-undecenoato de metila nas razões de alimentação de (6:1 e 3:1) (acrilato de metila:10-undecenoato de metila).

3.3.3 Copolimerização do Anidrido Maleico e 10-Undecenoato de Alquila



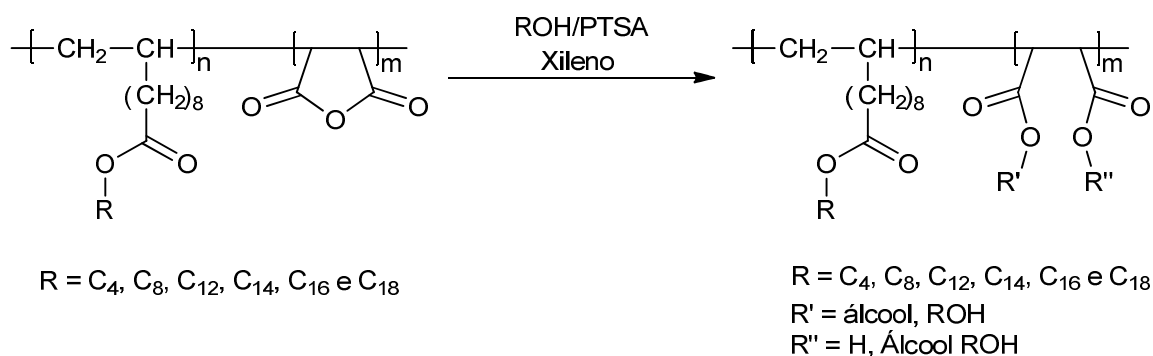
Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados o anidrido maleico (0,9806 g; 0,01 mol), o 10-undecenoato de butila (2,4038 g; 0,01 mol), o

peróxido de benzoíla (0,1453 g; 0,6 mmol; 3 mol% em relação aos monômeros) como iniciador de polimerização e o tolueno (10,0 mL; 2 mol L⁻¹) em atmosfera de nitrogênio. A reação foi realizada a 85 °C, com agitação magnética por 24 horas. O copolímero formado foi purificado por precipitação em metanol gelado, solubilizado em clorofórmio e precipitado novamente em metanol gelado. O copolímero foi seco em estufa a vácuo, em temperatura de 40 °C.

Esta metodologia foi utilizada para as sínteses dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de butila nas razões de alimentação de (1:2 e 2:1) (anidrido maleico:10-undecenoato de butila).

A mesma metodologia foi utilizada para a síntese dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de octila, dodecila, tetradecila, hexadecila e octadecila na razão de alimentação (2:1) (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila) em cada síntese respectivamente.

3.3.4 Modificação Química dos Copolímeros de Anidrido Maleico e 10-Undecenoato de Alquila



Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados o copolímero de anidrido maleico e 10-undecenoato de butila razão de alimentação (2:1) (0,5 g; 3,17 mmol g⁻¹ de anidrido maleico), o 1-octanol (2 mL; 12,68 mmol). Foi utilizado o ácido *p*-toluenossulfônico (0,0603 g; 0,317 mmol, 10 mol% em relação ao anidrido maleico) como catalisador e o xileno (16 mL; 1 mol L⁻¹). Foi montado um sistema de destilação contendo um Dean-Stark e o meio reacional foi mantido em refluxo durante 24 horas. O copolímero modificado foi purificado por precipitação em metanol, solubilizado em clorofórmio e precipitado novamente em metanol. O copolímero foi seco em estufa a vácuo, em temperatura de 40 °C, até massa constante.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrômetro HARTMANN & BRAUN - BOMEM MB-100 (DQUI/UFPR) com 32 varreduras por minuto, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de filme sobre célula de KBr ou na forma de pastilha por prensagem da amostra sólida dispersa em KBr pulverizado.

3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER - AC200 (200 MHz - DQUI/UFPR) ou Avance 400 (400 MHz - DBIOQUI/UFPR) utilizando clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano como referência interna. A análise por RMN de ^1H permitiu determinar a razão molar do anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila presente nos copolímeros, com referência à literatura [62]. A proporção molar do anidrido maleico no copolímero foi determinada utilizando a equação 1.

$$\% \text{ Anidrido maleico} = \left[\frac{A_2}{(A_2 + A_1)} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

Em que A_1 e A_2 são as áreas dos sinais em 4,05 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) grupo do 10-undecenoato de alquila e em 2,94 ppm ($-\text{HC}-\text{CH}-$) das unidades de anidrido maleico, respectivamente.

3.4.3 Volumetria de Neutralização

Para a determinação da proporção entre os comonômeros contidos nos copolímeros e o grau de esterificação dos copolímeros modificados, utilizou-se também a técnica de volumetria de neutralização com referência à literatura [63], para

qual se solubilizaram 50,0 mg de produto em 20,0 mL de uma mistura de isopropanol e tolueno 1:1 (v/v). Esta solução foi titulada com uma solução etanólica padronizada de KOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando-se solução etanólica de fenolftaleína 0,1% (m/v) como indicador. Esta determinação foi realizada em duplicata.

3.4.4 Cromatografia de Permeação em Gel

Para a determinação da massa molar aparente dos copolímeros e dos copolímeros modificados, as análises por cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas no equipamento WATERS 1515 (DQUI/UFPR), com detector de índice de refração WATERS 2487 com colunas TSKgel G2000HXL e G1000HXL acopladas em série. Em seguida, todas as amostras foram solubilizadas utilizando tetraidrofurano (THF grau cromatográfico) que também foi utilizado como fase móvel. As condições utilizadas no equipamento foram: fluxo de 1,0 mL min⁻¹, pressão de 860-1100 bar, forno da coluna (PE003 - HPLC/GPC - WATERS) em condição isotérmica de 40 °C. A calibração realizada empregou uma curva de padrões de poliestireno de diferentes massas molares.

3.4.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento NETZSCH STA 449 Júpiter F1 (DQUI/UFPR), com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (40 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de 25-700 °C, com 10 mg da amostra em um cadinho de alumina.

3.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento NETZSCH DSC 200 Maia F3 (DQUI/UFPR), em atmosfera de nitrogênio (40 mL min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Um cadinho de alumínio vazio foi utilizado como referência e a massa da amostra usada foi de 10 mg, aproximadamente. Os copolímeros foram analisados a partir da temperatura ambiente até 100 °C, permanecendo nesta temperatura durante 5 minutos em condições

isotérmicas, resfriando para $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ permanecendo nesta temperatura em isoterma por 5 minutos e aqueceu-se novamente até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.7 Determinação do Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa

A avaliação do desempenho dos polímeros como aditivos foi realizada através da determinação do ponto de fluidez e do ponto de névoa. Amostras aditivadas (concentrações de 1000 ppm) e não aditivadas utilizando biodiesel puro (B100), assim como em misturas B10 e B20 biodiesel-diesel (óleo diesel S10), foram avaliadas no equipamento TANAKA *Mini Pour/Cloud Point Tester* MPC-102L (DQUI/UFPR), utilizando um frasco de vidro cilíndrico com volume de amostra de 4,5 mL contendo um selo refletor na parte inferior. A medida do ponto de fluidez foi feita através da norma (ASTM D6749), e a medida do ponto de névoa foi realizada através da norma (ASTM D7683).

3.4.8 Cromatografia em Fase Gasosa com Detector por Ionização em Chama

A análise do perfil de ácidos graxos presente no biodiesel foi realizada no cromatógrafo em fase gasosa AGILENT GC7890 com detector por ionização em chama (GC-FID) (UNIGRAZ/AUSTRIA), injetor *split/splitless* e coluna DB-WAX (Fase estacionária de poli(etileno glicol) 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Para a análise, uma solução foi preparada em um balão volumétrico de 10 mL com 100 mg da amostra e 50 mg de heptadecanoato de metila como padrão interno e o volume completado com tolueno. O volume de 1 μL da solução foi injetada, a temperatura do injetor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, no modo *split* na razão de 100:1, com fluxo constante de hélio de $0,7\text{ mL min}^{-1}$. Os parâmetros de operação foram as seguintes: temperatura inicial do forno $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ em condições isotérmicas de 2 minutos, 1ª rampa com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 2ª rampa com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, após alcançar essa temperatura, um patamar de 7 minutos. O método utilizado foi conduzido com base na norma (EN 14103).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção materiais poliméricos na forma de pente, isto é, contendo longos grupos hidrocarbônicos pendentes ligados à cadeia polimérica principal para a utilização como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel.

O efeito do tamanho do grupo pendente foi investigado através do estudo do desempenho de ésteres poliméricos de tamanhos variados obtidos a partir de unidades de anidrido maleico presentes no esqueleto polimérico. Por outro lado, o efeito da posição do grupamento polar éster foi estudado através da síntese de copolímeros contendo unidades de 10-undecenoato de alquila, de tamanhos variados.

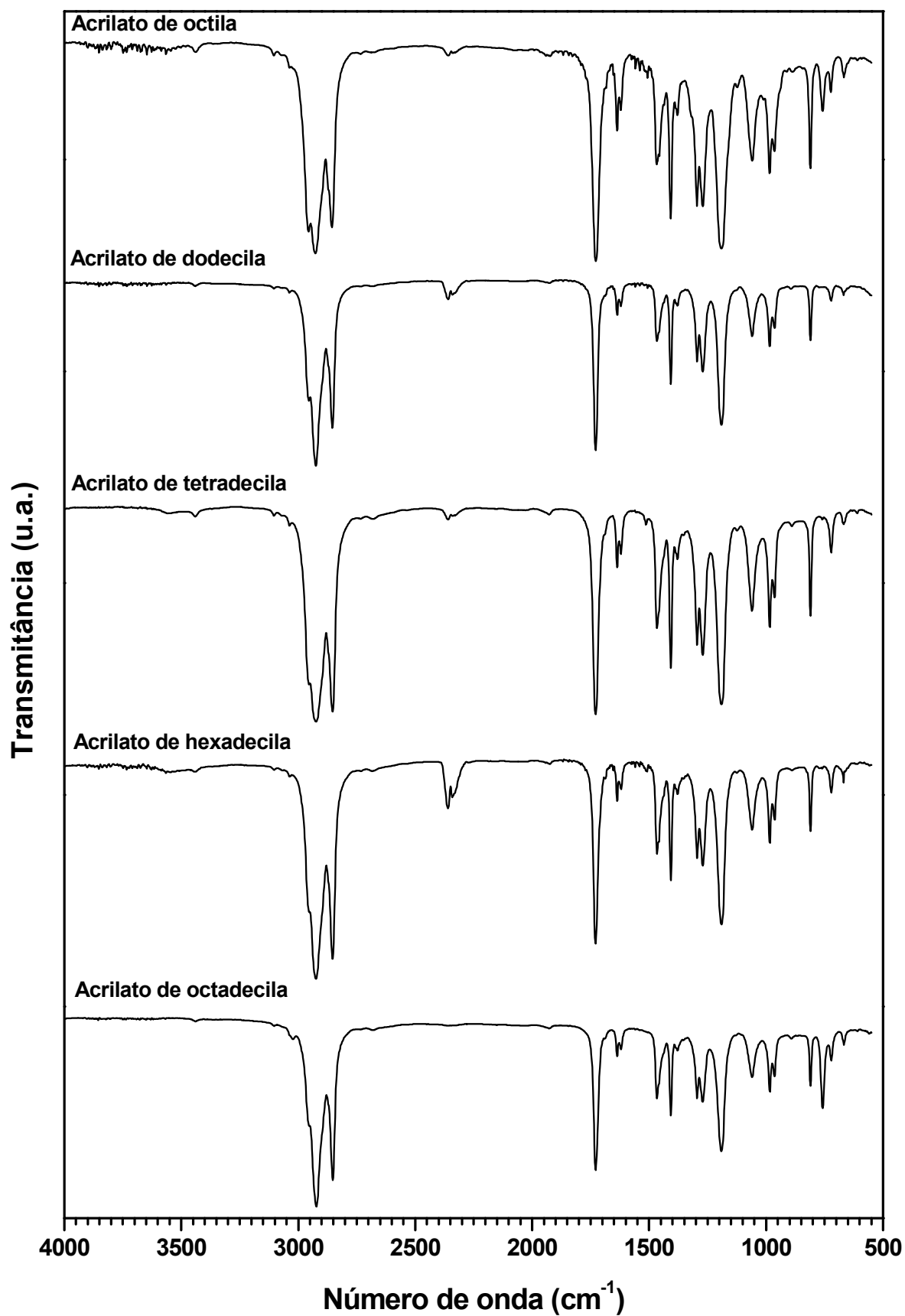
Através do estudo do desempenho dos diferentes copolímeros sobre as propriedades de fluxo a frio dos óleos combustíveis é possível estabelecer uma relação entre a estrutura química dos aditivos, inéditos na literatura, e o desempenho dos mesmos na aplicação desejada.

4.1 MONÔMEROS (MET)ACRILATOS DE ALQUILA

A síntese de acrilatos e metacrilatos de alquila, denominados (met)acrilatos de alquila quando a citação diz respeito a ambos, foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito por Soldi e colaboradores. ^[29] A etapa de purificação dos monômeros (met)acrílicos foi aprimorada. Após a reação, o excesso de acrilato de metila foi destilado à pressão reduzida (para ser reutilizado posteriormente) e o meio reacional remanescente foi solubilizado em hexano. Desta forma, ocorre a precipitação do PTSA e da HQ, sendo feita a remoção dos mesmos por filtração simples. A solução contendo o produto foi purificada por filtração em coluna contendo Florisil® ativado. O produto, ainda solubilizado em hexano, foi seco utilizando o sulfato de sódio anidro como dessecante, depois foi filtrado e o solvente foi removido utilizando o rotaevaporador. Os rendimentos obtidos foram: acrilato de octila 43%, acrilato de tetradecila 94% e acrilato de hexadecila 88%.

Na FIGURA 20, os resultados da análise por FTIR mostraram a formação dos ésteres monoméricos (acrilatos de alquila).

FIGURA 20 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS ACRILATOS DE ALQUILA



Ao analisar as bandas mais importantes nos espectros de FTIR dos monômeros acrílicos foi observado o mesmo perfil. Todos apresentaram bandas na região correspondente à banda de vibração de estiramento da ligação C-H de carbonos sp^2 e sp^3 ($3150\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$), mais intensas em comparação às do acrilato de metila; o estiramento da ligação C=O de carbonila (1728 cm^{-1}); deformação da ligação C=C em 1637 e 1620 cm^{-1} (conformação *s-cis* e *s-trans*); deformação em 1468 cm^{-1} (grupo CH_2); deformação em 1408 cm^{-1} (ligação C-H em carbono sp^2); deformação em 1379 cm^{-1} (grupo CH_3); bandas em 1296 , 1271 e 1190 cm^{-1} do estiramento C-O de ésteres α,β -insaturados; duas bandas em 964 e 810 cm^{-1} pela deformação da ligação C-H (fora do plano) em ligações duplas monossustituídas e, por fim, banda em 721 cm^{-1} (deformação *rocking*) movimento associado a quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia alifática (denominada de banda de cadeia longa).

Os espectros de RMN de ^1H dos acrilatos de alquila foram idênticos na sua multiplicidade dos sinais e no deslocamento químico, diferenciando-se apenas na integração dos sinais relativos aos hidrogênios metilênicos. As principais alterações no espectro de RMN de ^1H do acrilato de metila que confirmaram a formação dos acrilatos de alquila (FIGURA 21) estão apresentadas na TABELA 3 respectivamente.

FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS MONÔMEROS ACRILATO DE METILA E ACRILATO DE ALQUILA

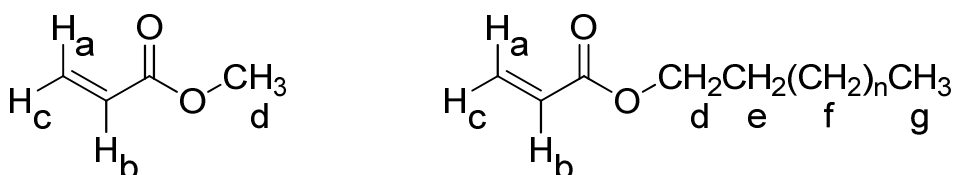
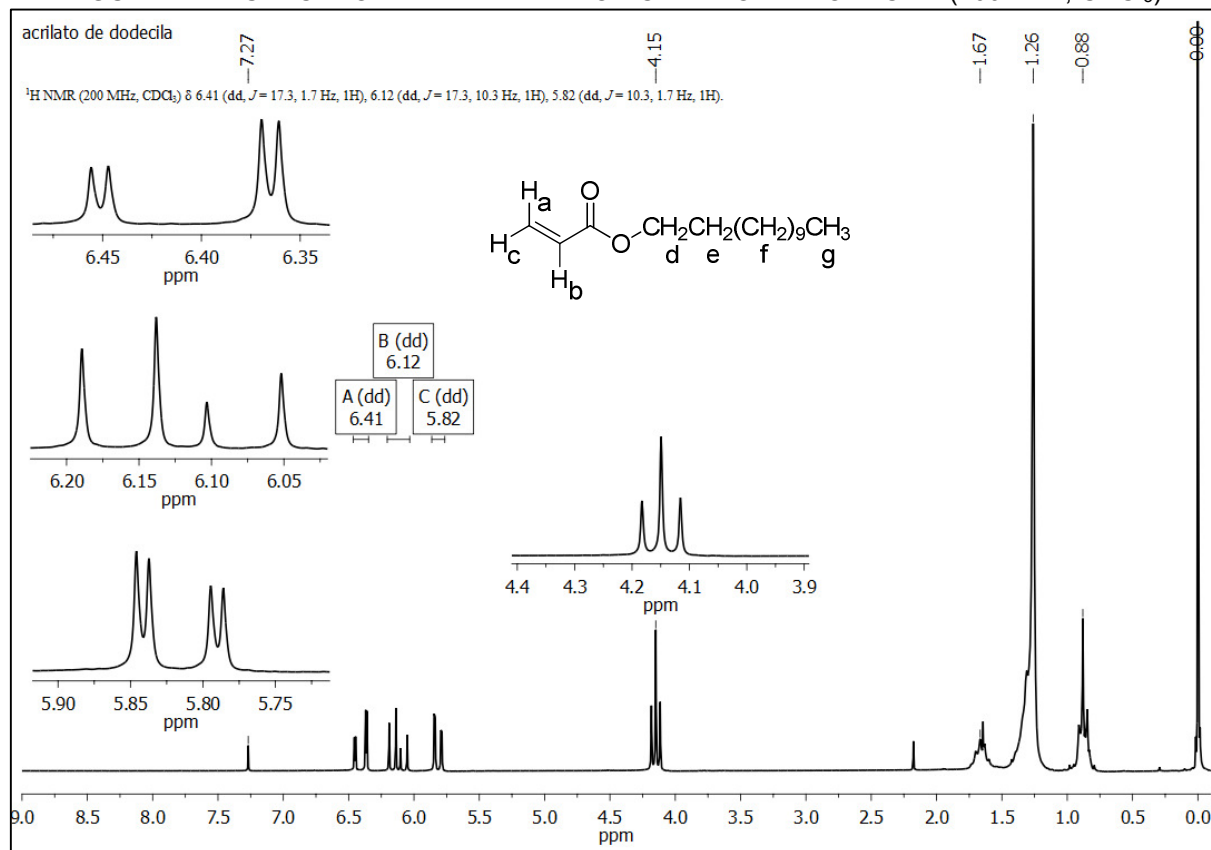


TABELA 3 - ASSINALAMENTO DOS SINAIS DE HIDROGÊNIO DOS ESPECTROS DE RMN DE ^1H PARA O ACRILATO DE METILA E DOS ACRILATOS DE ALQUILA

Hidrogênio	Acrilato de metila δ em ppm (<i>J</i> em Hz)	Acrilato de alquila δ em ppm (<i>J</i> em Hz)
a	6,41(dd, 17,3:1,7)	6,41(dd, 17,3:1,7)
b	6,12(dd, 17,3:10,3)	6,12(dd, 17,3:10,3)
c	5,82(dd, 10,3:1,7)	5,82(dd, 10,3:1,7)
d	3,76(s)	4,15 (t)
e	-	1,67(q)
f	-	1,27(s)
g	-	0,88(t)

Na FIGURA 22 pode ser observado o espectro de RMN de ^1H do acrilato de dodecila, como um exemplo dos acrilatos de alquila.

FIGURA 22 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO ACRILATO DE DODECILA (200 MHz, CDCl_3)

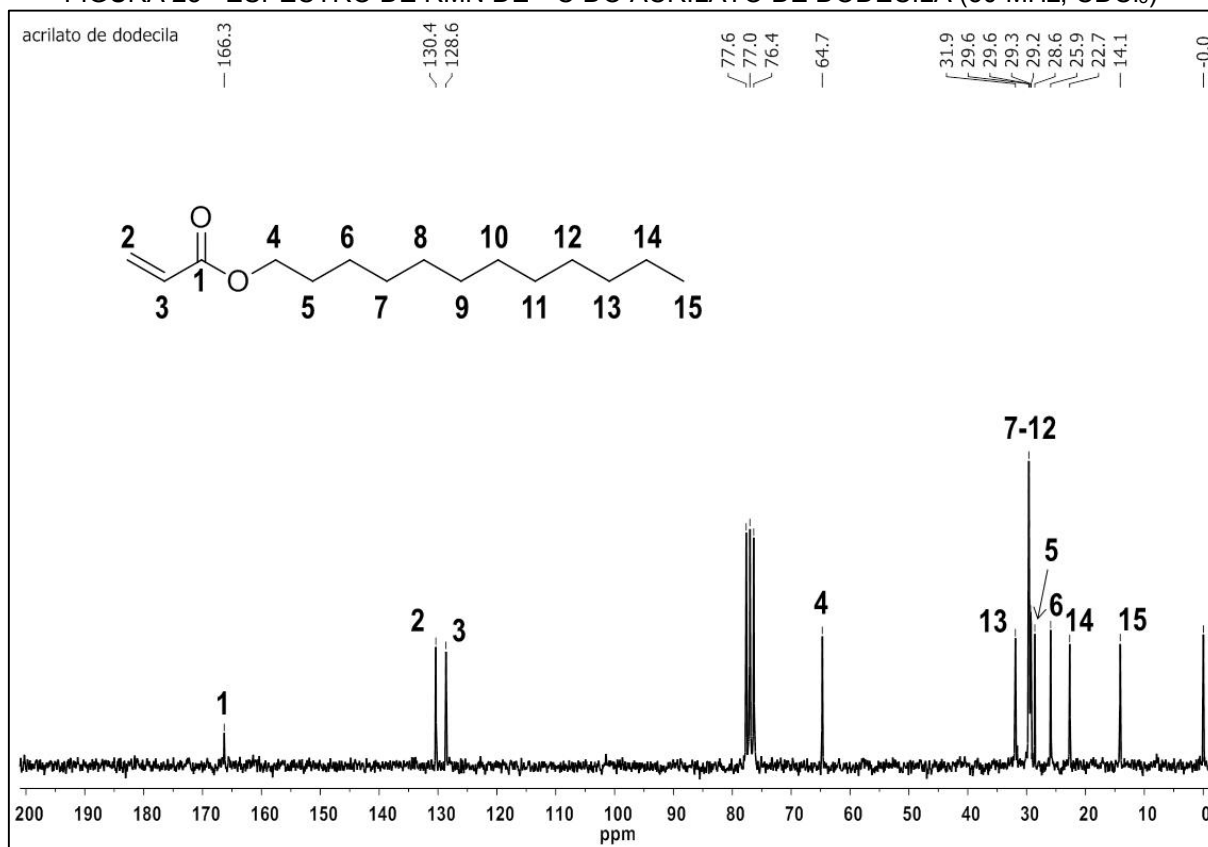


O espectro de RMN de ^1H do acrilato de dodecila, apresentou um duplo dubleto em 6,41 ppm para um hidrogênio (H_a) com constante de acoplamento (J) de 17,3 e 1,7 Hz; um duplo dubleto em 6,12 ppm para um hidrogênio (H_b) com constante de acoplamento (J) de 17,3 e 10,3 Hz; um duplo dubleto em 5,82 ppm para um hidrogênio (H_c) com constante de acoplamento (J) de 10,3 e 1,7 Hz; um tripleto em 4,15 ppm para os hidrogênios metilênicos (H_d) ligados ao oxigênio do éster; um quinteto em 1,67 ppm para os hidrogênios metilênicos (H_e) ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); um singleto em 1,27 ppm para os hidrogênios metilênicos (H_f) e um tripleto em 0,88 ppm para os hidrogênios (H_g) metílicos.

A FIGURA 23 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do acrilato de dodecila. Os sinais em: 166,3 ppm do carbono da carbonila de éster; sinais referentes ao carbonos sp^2 da ligação dupla terminal em 130,4 ppm do carbono metínico e 128,6 ppm do carbono metilênico; 64,7 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) sinal que corresponde ao carbono

oximetilênico; sinais entre 31,9 e 22,7 ppm dos carbonos metilênicos do grupo alquila e sinal em 14,1 ppm do carbono metílico confirmaram a estrutura do produto sintetizado.

FIGURA 23 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO ACRILATO DE DODECILA (50 MHz, CDCl_3)

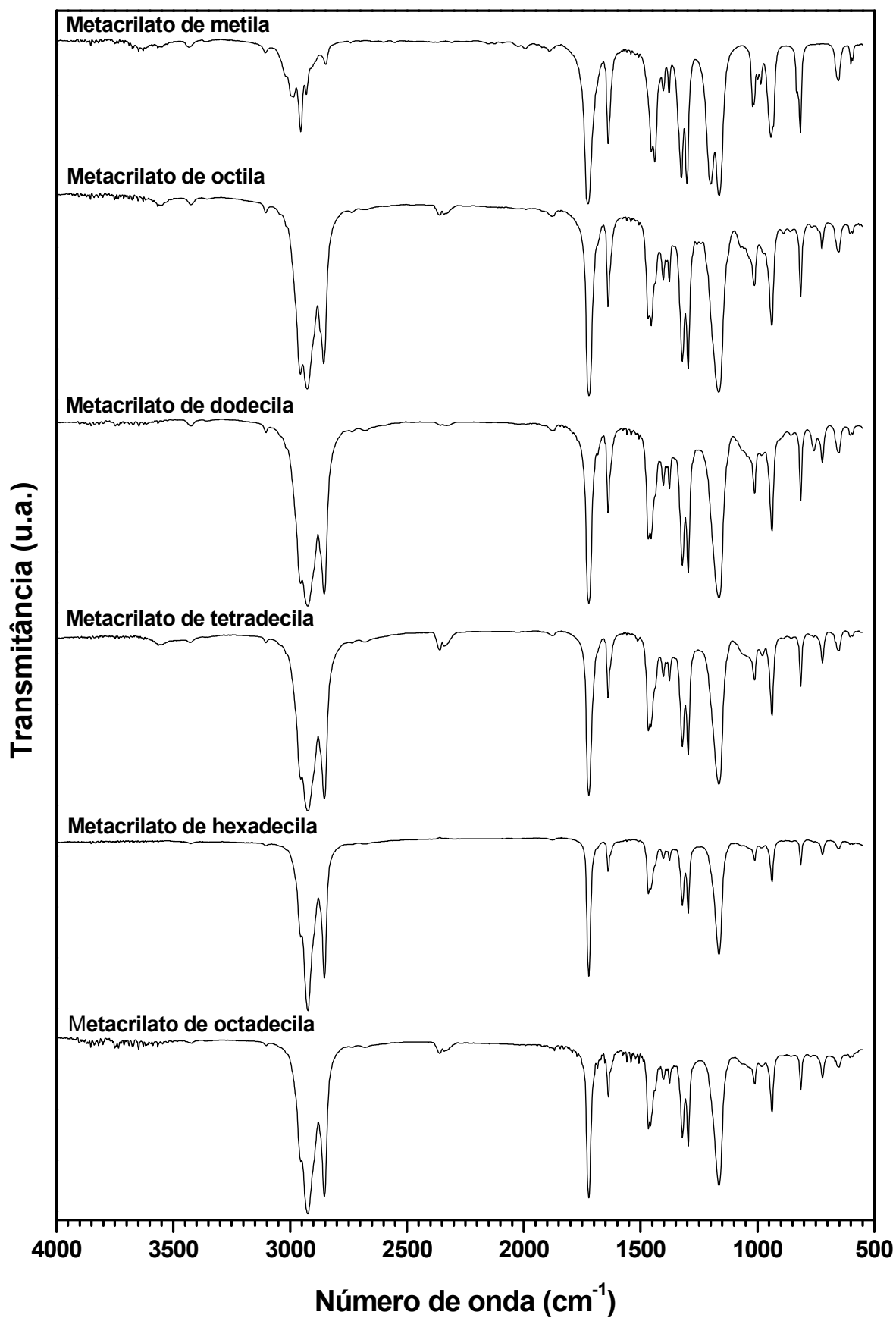


Os metacrilatos de alquila também foram obtidos utilizando a metodologia da síntese dos monômeros acrílicos. Os rendimentos foram: metacrilato de octila 57%, metacrilato de tetradecila 90% e metacrilato de hexadecila 60%.

De acordo com a FIGURA 24, os resultados da análise por FTIR mostraram a formação dos ésteres monoméricos (metacrilatos de alquila).

Ao analisar as bandas mais importantes nos espectros de FTIR dos metacrilatos de alquila, observou-se o mesmo perfil no espectro.

FIGURA 24 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS METACRILATOS DE ALQUILA



Todos os espectros dos metacrilatos de alquila (FIGURA 24) apresentaram bandas na região correspondente ao estiramento da ligação C-H de carbonos sp^2 e sp^3 ($3150-2750\text{ cm}^{-1}$) de maior intensidade que as do espectro do metacrilato de metila. Comprovou-se também a formação dos metacrilatos de alquila pela presença de: estiramento da ligação de C=O de carbonila (1720 cm^{-1}); deformação da ligação C=C em 1639 cm^{-1} ; deformação em 1468 cm^{-1} (grupo CH_2); deformação em 1408 cm^{-1} (ligação C-H em carbono sp^2); deformação em 1377 cm^{-1} (grupo CH_3); bandas em 1321 , 1296 e 1165 cm^{-1} do estiramento C-O de ésteres α,β -insaturados; vibração de duas bandas em 964 e 810 cm^{-1} pela deformação da ligação C-H (fora do plano) em ligações duplas monossustituídas e banda em 721 cm^{-1} (deformação *rocking*), movimento associado a quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia alifática.

Os espectros de RMN de ^1H dos metacrilatos de alquila foram idênticos na sua multiplicidade dos sinais e no deslocamento químico, diferenciando-se apenas na integração dos sinais relativos aos hidrogênios metilênicos. As principais alterações no espectro de RMN de ^1H do metacrilato de metila que confirmaram a formação dos metacrilatos de alquila (FIGURA 25) estão apresentadas na TABELA 4 respectivamente.

FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS MONÔMEROS METACRILATO DE METILA E METACRILATO DE ALQUILA

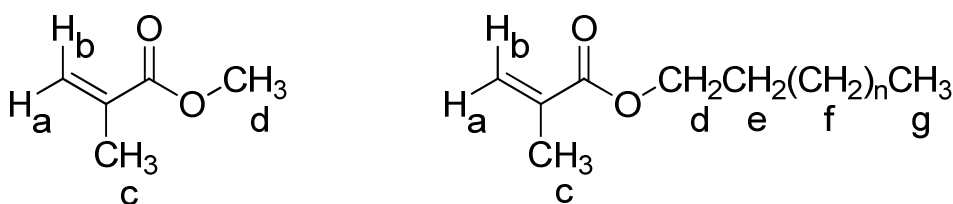
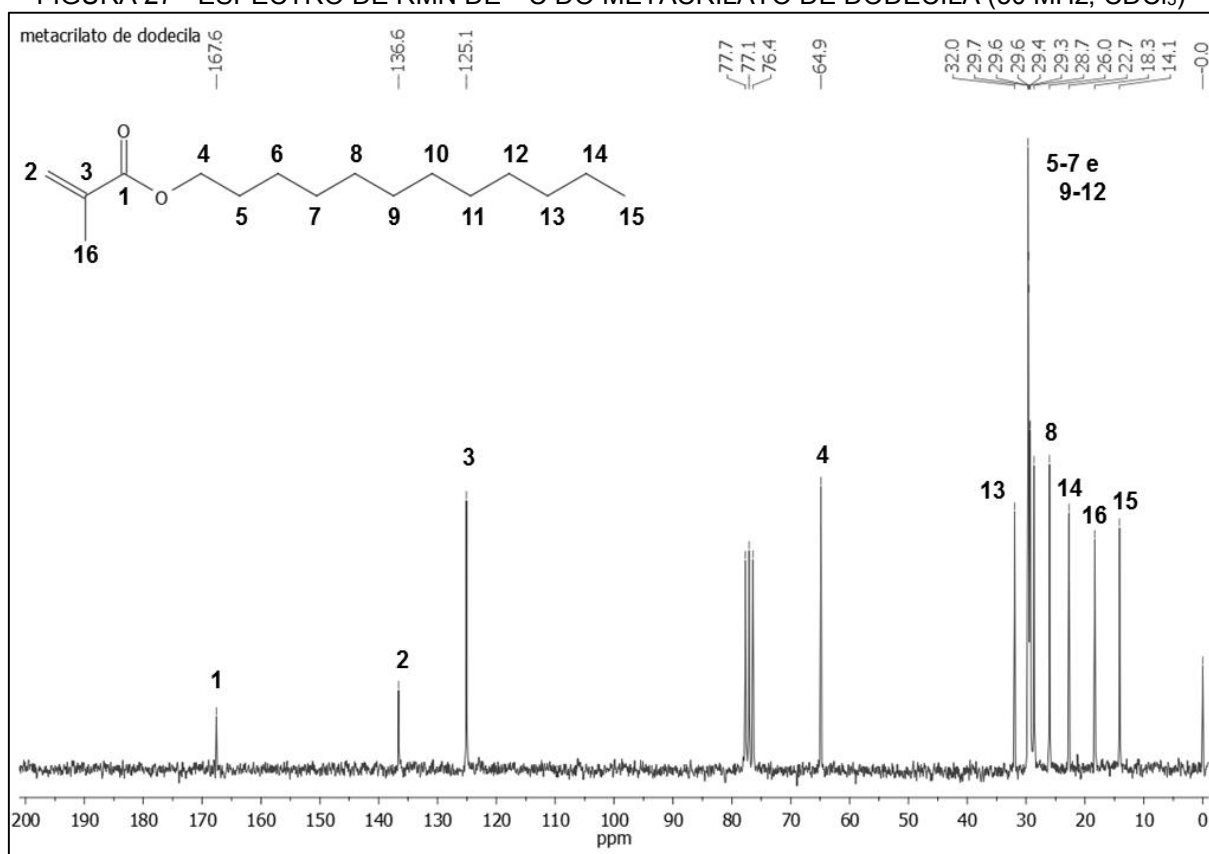


TABELA 4 - ASSINALAMENTO DOS SINAIS DE HIDROGÊNIO DOS ESPECTROS DE RMN DE ^1H PARA O METACRILATO DE METILA E DOS METACRILATOS DE ALQUILA

Hidrogênio	Metacrilato de metila δ em ppm (J em Hz)	Metacrilato de alquila δ em ppm (J em Hz)
a	5,54(dq, 1,7:1,0)	5,54(dq, 1,7:1,0)
b	6,10(dq, 1,7:1,6)	6,10(dq, 1,7:1,6)
c	1,94(dd, 1,6:1,0)	1,94(dd, 1,6:1,0)
d	3,76 (s)	4,14 (t)
e	-	1,67(q)
f	-	1,26(s)
g	-	0,88(t)

FIGURA 27 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO METACRILATO DE DODECILA (50 MHz, CDCl_3)

Os sinais observados foram: 167,6 ppm do carbono da carbonila de éster; referentes aos carbonos sp^2 da ligação dupla terminal em 136,6 ppm do carbono quaternário e 125,1 ppm do carbono metilênico; 64,9 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) do carbono oximetilênico; sinais entre 31,9 e 22,7 ppm dos carbonos metilênicos do grupo alquila; 18,3 ppm do carbono da metila ligada ao carbono vinílico e sinal em 14,1 ppm do carbono metílico.

4.2 MONÔMEROS ω -ALQUENOATOS DE ALQUILA

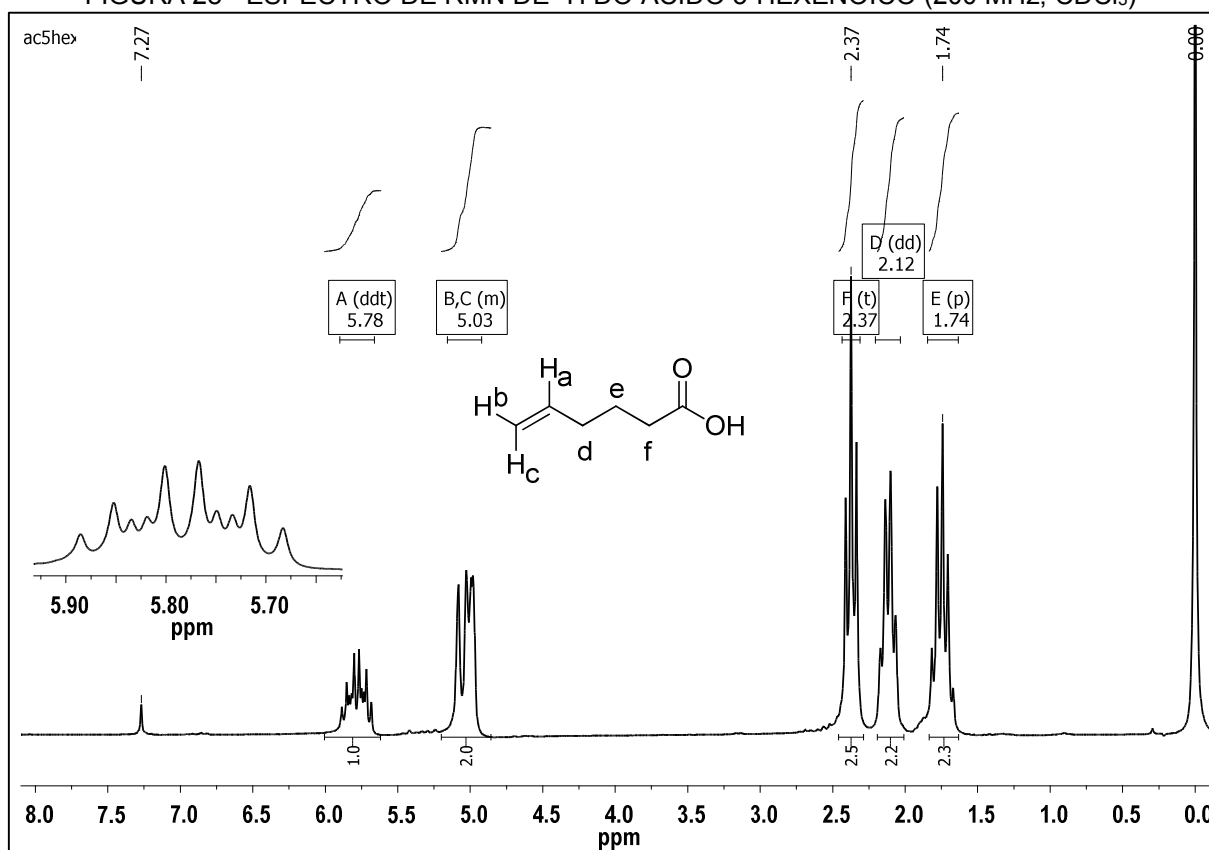
4.2.1 Síntese do Ácido 5-Hexenóico

Diversas tentativas realizadas desta reação levaram a rendimentos muito baixos, próximo de 23%, muito distante do rendimento de 65% relatado por Ogibin e colaboradores. [53]

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos do mesmo grupo de pesquisa envolvendo a síntese do ácido 5-hexenóico. Entretanto, nestes trabalhos os rendimentos são totalmente diferentes, apresentando uma grande variação nos valores relatados, de 20 a 65%. [54, 55] Yang [50] em seu trabalho de doutorado, apresentou a síntese do ácido 5-hexenóico, semelhante ao primeiro método apresentado por Ogibin [53], com 67% de rendimento e a reação realizada em atmosfera inerte. Neste método, o rendimento obtido foi ainda menor, 17%. Com a utilização da metodologia realizada por Cardinale e colaboradores [51], que realiza esta síntese envolvendo uma suspensão de sulfato de ferro (II) e acetato de cobre, os autores relataram a obtenção do ácido 5-hexenóico com rendimento de 51%.

Utilizando esta última metodologia o rendimento foi de 23%, idêntico às outras metodologias testadas.

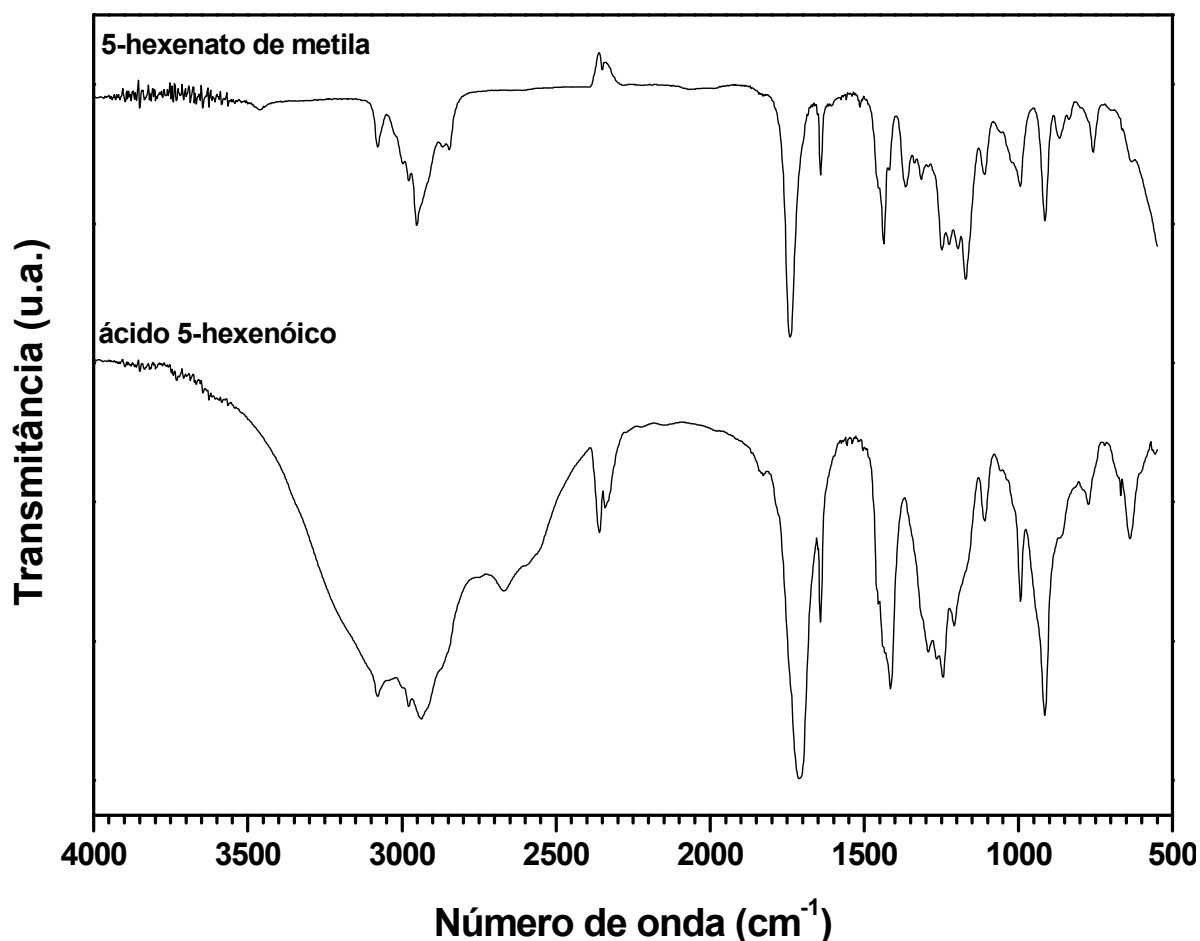
No espectro de RMN de ^1H do ácido 5-hexenóico (FIGURA 28) foram observados sinais que foram identificados como: um quinteto em 1,74 ppm para hidrogênios metilênicos (H_e); 2,12 ppm para hidrogênios metilênicos alílicos (H_d); 2,37 ppm um tripleto para hidrogênios oximetilênicos (H_f); sinal múltiplo em 5,03 ppm para hidrogênios metínicos (H_b e H_c) e um sinal duplo duplo tripleto em 5,79 ppm para o hidrogênio metínico (H_a) com constantes de acoplamento ($J = 16,8, 10,1$ e $6,6$ Hz).

FIGURA 28 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO (200 MHz, CDCl_3)

Na FIGURA 29, o espectro de FTIR do ácido 5-hexenóico apresentou bandas que indicam a formação do produto como: estiramento O-H de ácido carboxílico muito largo ($3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$) com sobreposição às absorções dos estiramentos da ligação C-H de carbonos sp^2 e sp^3 em torno de 3000 cm^{-1} , estiramento da ligação (C=O) em 1710 cm^{-1} , (C=C) em 1641 cm^{-1} e deformações angulares C-H vinílico fora do plano em 993 e 914 cm^{-1} .

O 5-hexenoato de metila foi obtido em 90% de rendimento. O espectro de FTIR (FIGURA 29) apresentou evidências que indicam a formação do produto como: o desaparecimento da banda de estiramento O-H de ácido carboxílico muito largo ($3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$), estiramentos C-H olefínico em 3078 cm^{-1} , deformação axial CH_2 e CH_3 ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), estiramento da ligação (C=O) de éster em 1739 cm^{-1} , (C=C) em 1641 cm^{-1} , deformação angular C-O em 1172 cm^{-1} e deformações angulares C-H vinílico fora do plano em 993 e 914 cm^{-1} .

FIGURA 29 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO 5-HEXENOATO DE METILA E DO ÁCIDO 5-HEXENÓICO



4.2.2 Síntese dos Monômeros 10-Undecenoato de Alquila

Os ésteres derivados de ácidos ω -alquenóicos (ácido 10-undecenóico), alguns deles inéditos na literatura para utilização como monômeros, foram obtidos através da esterificação com álcoois de diversos tamanhos de cadeia. Estes ésteres serão estudados como monômeros que vão apresentar um grande distanciamento entre os grupos funcionais éster e o esqueleto polimérico principal dos copolímeros formados, dando continuidade ao estudo desta Tese sobre a relação entre a estrutura e o desempenho como aditivo, com relação ao efeito da distância entre a carbonila do grupo pendente e o esqueleto polimérico.

Diversos trabalhos são encontrados na literatura envolvendo a reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois, utilizando catálise homogênea e heterogênea. No entanto, a utilização de um grande excesso de um dos reagentes ou de uma grande quantidade de catalisadores para alcançar uma conversão eficiente,

apresenta limitações para este tipo de reação, como um longo tempo de reação e a geração de grandes quantidades de efluentes. [64-69]

Visando aperfeiçoar o método para utilização na síntese de monômeros, inicialmente, optou-se pela utilização do líquido iônico cloreto de colina/cloreto de zinco como catalisador. Foi realizada a síntese do líquido iônico através da mistura do cloreto de colina e cloreto de zinco na razão molar de 2:1, o que produziu um líquido incolor viscoso. [67, 70] Há relatos na literatura [68] em que se utiliza este líquido iônico, para a produção de ésteres a partir de ácido 10-undecenóico e álcoois, apresentando rendimentos acima de 97%, com a utilização de quantidades equimolares desses reagentes e do catalisador líquido iônico.

A utilização do 10-undecenoato de etila como reagente em reações de transesterificação com 1-octanol produziram ésteres contaminados com este material de partida. A caracterização feita por RMN de ^1H , nos produtos obtidos esperava-se observar somente um sinal em 4,10 ppm, um tripleto para os hidrogênios do carbono oximetilênico do 10-undecenoato de octila, mas o espectro apresentou sinais sobrepostos nesta região, um quarteto dos hidrogênios do carbono oximetilênico do 10-undecenoato de etila e um tripleto para os hidrogênios do carbono oximetilênico do 10-undecenoato de octila.

A etapa de purificação utilizando a cromatografia em coluna contendo sílica gel e a solução de hexano:acetato de etila (9:1) foi realizada diversas vezes e análises por RMN de ^1H indicavam a presença do material de partida no produto. A destilação à pressão reduzida destes produtos também foi utilizada para a purificação, mas a caracterização por RMN de ^1H indicava a contaminação do material de partida, que apresenta alto ponto de ebulição de difícil remoção.

Esta metodologia foi então abandonada, por apresentar dificuldade na obtenção de produtos com alto grau de pureza.

Para os monômeros derivados do ácido 10-undecenóico foram feitos importantes progressos na obtenção dos seus ésteres de alquila, uma vez que a metodologia utilizada da literatura, [67, 68] principalmente para este tipo de reação conduzia à obtenção de produtos contaminados pelo material de partida, ou necessitava de um excesso de um dos reagentes na síntese do éster.

Os produtos 10-undecenoato de alquila foram obtidos utilizando o PTSA como catalisador. Um pequeno excesso de ácido 10-undecenóico (10% de excesso) foi utilizado. Testes de solubilidade dos reagentes e produtos foram realizados. Neste

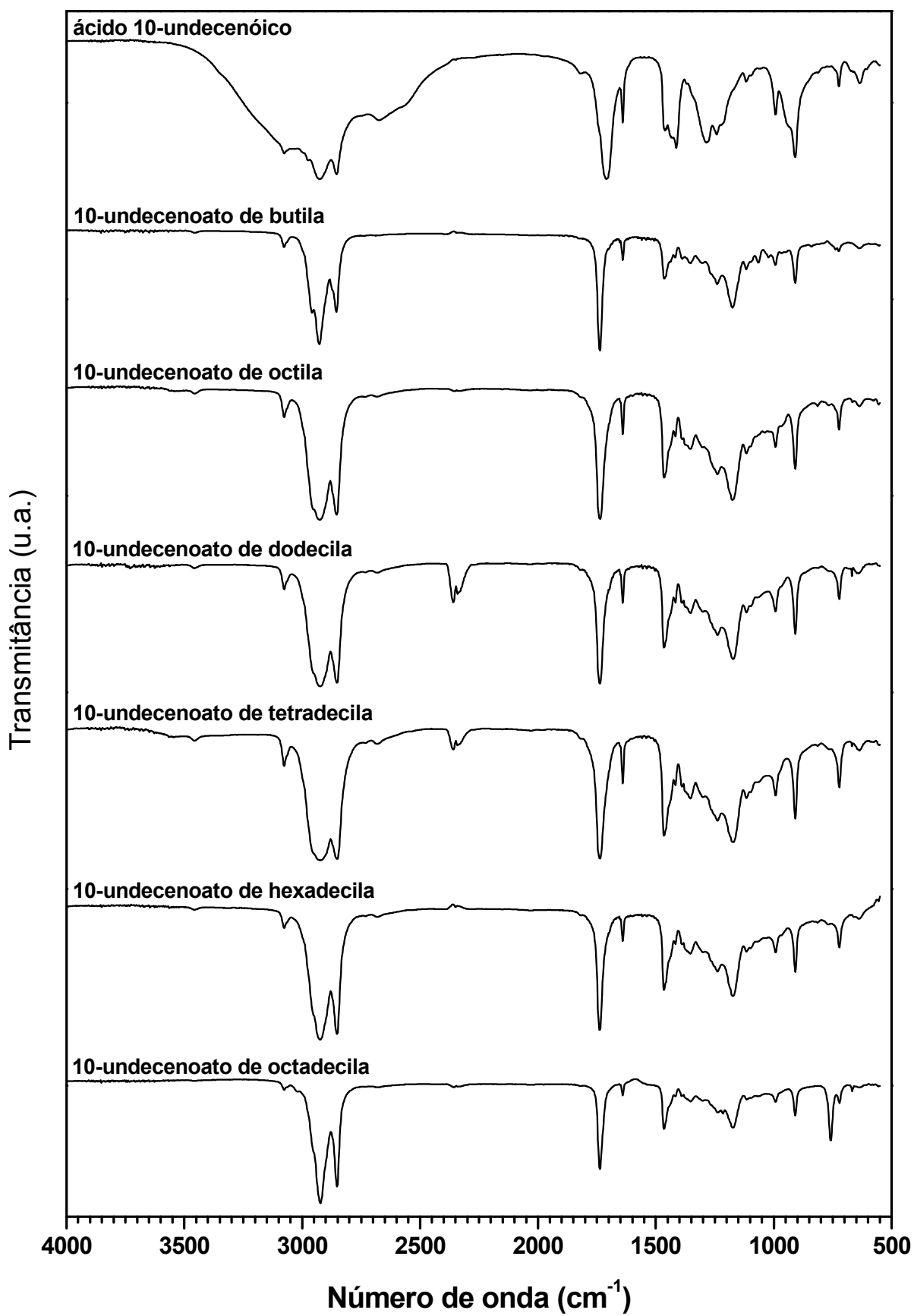
teste, o ácido 10-undecenóico, os álcoois utilizados na esterificação e o catalisador *p*-toluenossulfônico foram solúveis.

Os ésteres derivados do ácido 10-undecenóico (contendo 8 até 18 átomos de carbono) são pouco solúveis em metanol. O tratamento do meio reacional com metanol se apresentou, então, como uma maneira mais simplificada para a purificação dos produtos obtidos.

Os monômeros 10-undecenoatos de alquila foram caracterizados por FTIR (FIGURA 30) e RMN de ^1H (FIGURA 31) e RMN de ^{13}C (FIGURA 32).

Os rendimentos foram: 10-undecenoato de octadecila: 76%, 10-undecenoato de hexadecila: 80%, 10-undecenoato de tetradecila: 78%, 10-undecenoato de dodecila: 56% e 10-undecenoato de octila: 90%.

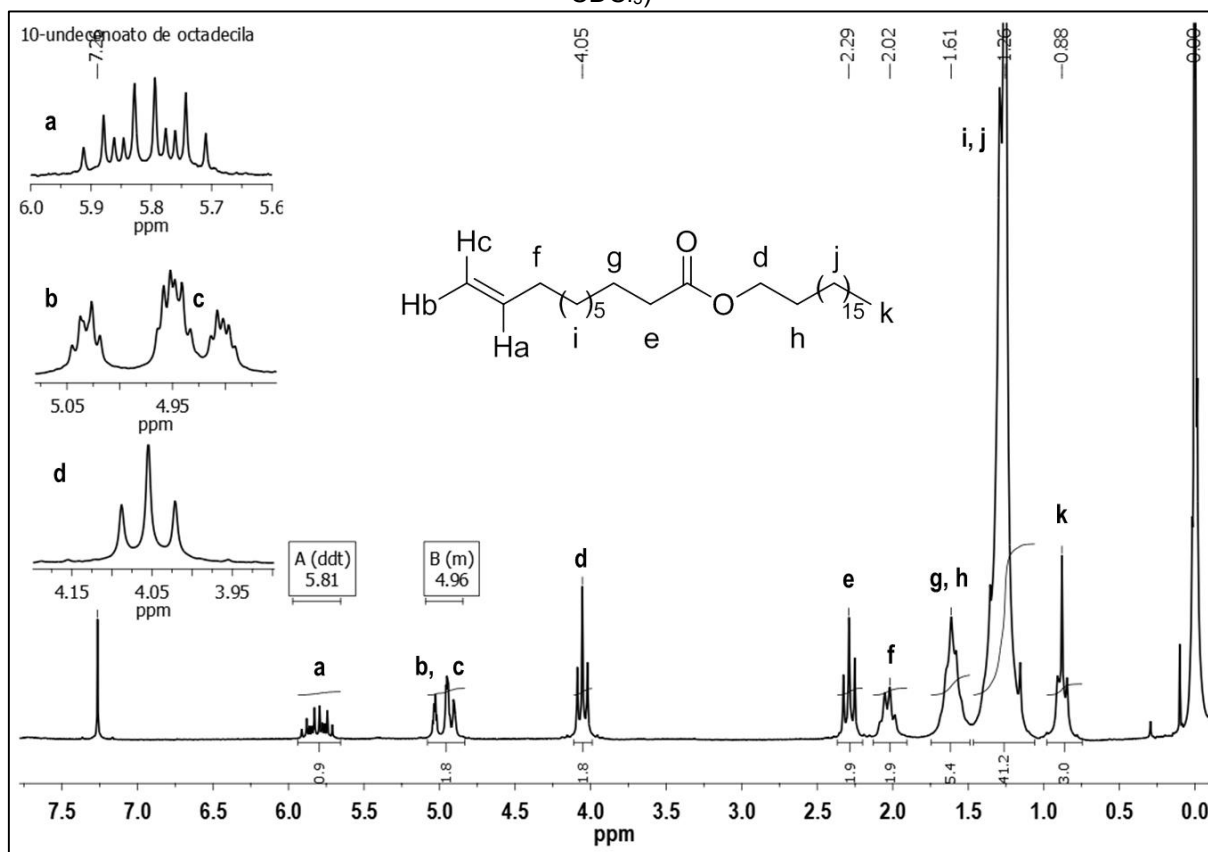
FIGURA 30 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÁCIDO 10-UNDECENÓICO E DOS 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA



Todos os espectros de FTIR dos 10-undecenoatos de alquila mostrados na FIGURA 30 apresentaram bandas na região correspondente à banda de vibração de estiramento da ligação C-H de carbonos sp^2 e sp^3 ($3150-2750\text{ cm}^{-1}$), que são muito mais intensas que as bandas correspondentes no espectro do ácido 10-undecenóico. Pode-se observar também: o desaparecimento do estiramento O-H de ácido carboxílico muito largo ($3500-2400\text{ cm}^{-1}$), estiramento da ligação de C=O de carbonila de éster (1738 cm^{-1}); deformação da ligação C=C em 1641 cm^{-1} ; deformação em 1465 cm^{-1} (grupo CH_2); deformação em 1408 cm^{-1} (ligação C-H em carbono sp^2); deformação em 1354 cm^{-1} (grupo CH_3); bandas em 1240 , 1180 e 1117 cm^{-1} do estiramento C-O de ésteres; vibração de duas bandas em 993 e 908 cm^{-1} pela deformação da ligação C-H (fora do plano) em ligações duplas monossustituídas e em 723 cm^{-1} (deformação *rocking*) movimento associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia alifática longa.

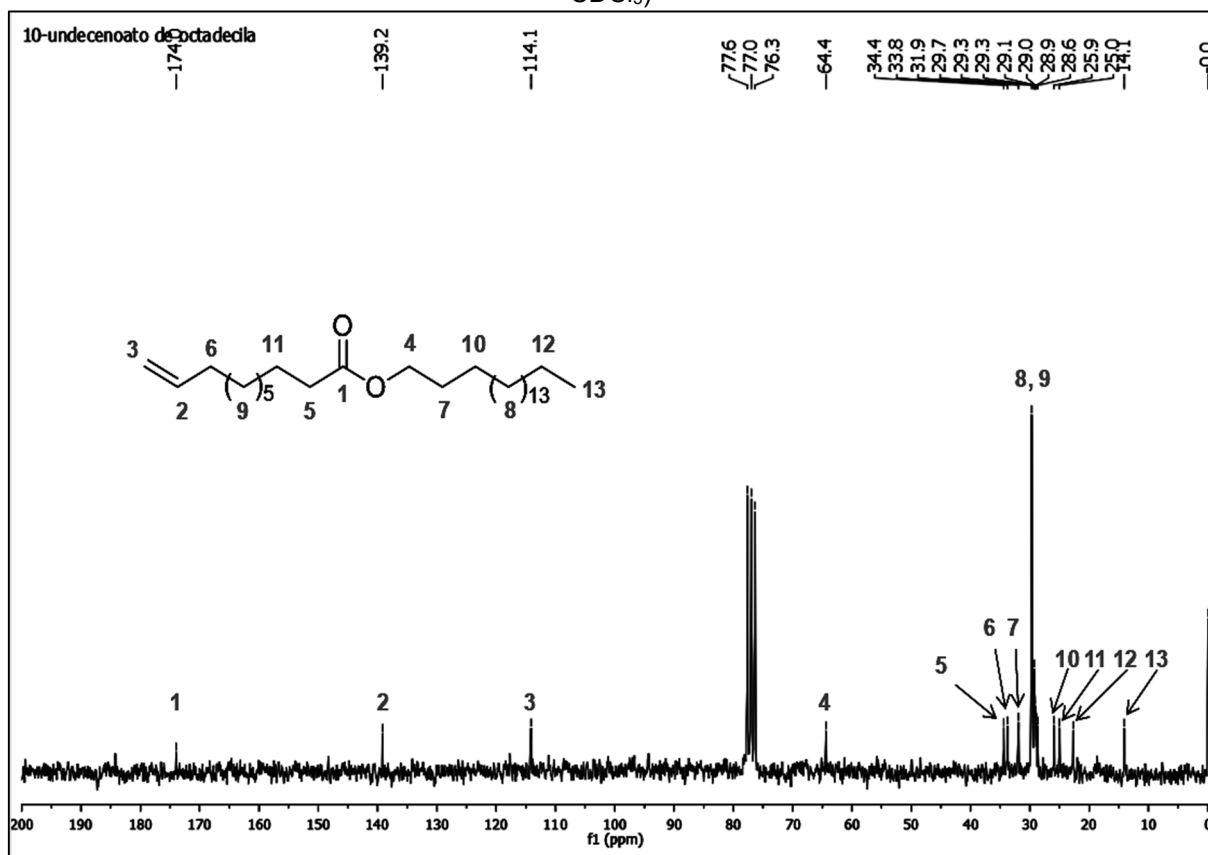
Os espectros de RMN de ^1H dos 10-undecenoatos de alquila são idênticos na sua multiplicidade dos sinais e no deslocamento químico, diferenciando apenas na integração dos sinais relativos aos hidrogênios metilênicos. Na FIGURA 31 foram observados os seguintes sinais do 10-undecenoato de octadecila: um duplo duplo tripleto em $5,84\text{ ppm}$ para o hidrogênio metínico (H_a) com constantes de acoplamento ($J = 16,8, 10,1$ e $6,6\text{ Hz}$), sinal múltiplo em $4,98\text{ ppm}$ referente aos hidrogênios metínicos (H_b e H_c); um tripleto (H_d) em $4,05\text{ ppm}$ para hidrogênios oximetilênicos, $2,29\text{ ppm}$ um tripleto para hidrogênios metilênicos (H_e) α -carbonila, $2,02\text{ ppm}$ para os hidrogênio metilênicos α,β -insaturado (H_f), em $1,61\text{ ppm}$ (H_g e H_h) e $1,2\text{ ppm}$ (H_i e H_j) de hidrogênio metilênico e $0,88\text{ ppm}$ para os hidrogênio metílicos (H_k).

FIGURA 31 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (200 MHz, CDCl_3)



Na FIGURA 32 está apresentado o espectro de RMN de ^{13}C do 10-undecenoato de octadecila. Os sinais em: 174,0 ppm do carbono da carbonila de éster (C_1); sinais referentes aos carbonos sp^2 da ligação dupla terminal em 139,2 ppm do carbono metínico (C_2) e 114,1 ppm do carbono metilênico (C_3); 64,4 ppm sinal que corresponde ao carbono oximetilênico (C_4) ($-\text{O}-\text{CH}_2-$); sinais entre 34,4 e 25,0 ppm dos carbonos metilênicos do grupo alquila (C_{5-12}) e, por fim, sinal em 14,1 ppm do carbono (C_{13}) metílico.

FIGURA 32 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DO 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (50 MHz, CDCl_3)



4.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO ENVOLVENDO MONÔMEROS 5-HEXENOATO DE METILA E 10-UNDECENOATO DE METILA

Inicialmente, a proposta desta tese era a síntese de materiais poliméricos utilizando como monômeros ésteres ω -alquenoatos (derivados dos ácidos 5-hexenóico e 10-undecenóico) contendo longos grupamentos alquílicos na síntese de homopolímeros e também a obtenção de copolímeros acrílicos e metacrílicos contendo longos grupos hidrocarbônicos pendentos.

Inúmeros copolímeros de acrilato e metacrilato de alquila vêm sendo estudados há anos pelo LEQUIPE na produção de aditivos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de diferentes combustíveis, biocombustíveis e misturas. Nesta tese, o uso de monômeros acrílicos e metacrílicos de diferentes tamanhos de cadeia tem por objetivo integrar a composição de copolímeros com os novos monômeros, auxiliando no estudo da reatividade e da relação estrutura-propriedade dos novos materiais poliméricos.

Diversos fatores afetam a relação estrutura *versus* atividade de aditivos poliméricos redutores de ponto de fluidez. Entre eles, destacam-se o tamanho do grupamento pendente e o teor destes grupamentos hidrocarbônicos, assim como a sua distribuição ao longo do esqueleto polimérico, mas não se encontra na literatura o estudo do distanciamento do grupo polar da cadeia polimérica. No caso dos biocombustíveis, como o biodiesel, devido à sua estrutura química, espera-se que a interação com o aditivo possa ter uma importante participação do grupamento polar, o que aumenta a importância do estudo em questão.

Vários polímeros utilizados como aditivos redutores do ponto de fluidez apresentam grupos funcionais muito próximos à cadeia polimérica principal. Neste sentido, optou-se por utilizar os ésteres ω -alquenoatos, que apresentam grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$) entre a ligação dupla e a carboxila, como uma maneira muito interessante de promover acessibilidade destes grupos polares, com o distanciamento dos grupos funcionais da cadeia polimérica principal, resultando em melhor interação entre as moléculas do biodiesel e o aditivo polimérico.

O 5-hexenoato de metila e o 10-undecenoato de metila foram selecionados no estudo de homopolimerização por se tratar de monômeros-base que representariam todos os monômeros sintetizados.

Para a obtenção dos homopolímeros de 5-hexenoato de alquila e do 10-undecenoato de alquila, diversas tentativas foram realizadas utilizando sistemas de polimerização simples e amplamente utilizada na Química de Polímeros.

Estes monômeros foram submetidos às reações de homopolimerização envolvendo reações em massa e em solução, via radicais livre com o uso de 2,2'-azo-bis(isobutironitrila) (AIBN) ou peróxido de benzoíla (BPO), e via polimerização iônica utilizando o trifluoreto de boro eterato ($\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}$) como iniciador. Estes estudos mostraram que estes ésteres ω -alquenoatos apresentam uma baixa reatividade.

Mesmo esperando uma baixa reatividade, a expectativa seria de conseguir um material polimérico utilizando-se de homopolímeros e copolímeros envolvendo acrilatos, metacrilatos e estireno, comonômeros que apresentam alta reatividade e amplamente utilizados como aditivos poliméricos em busca de respostas como a relação entre estrutura e propriedade, o que não é abordado na literatura.

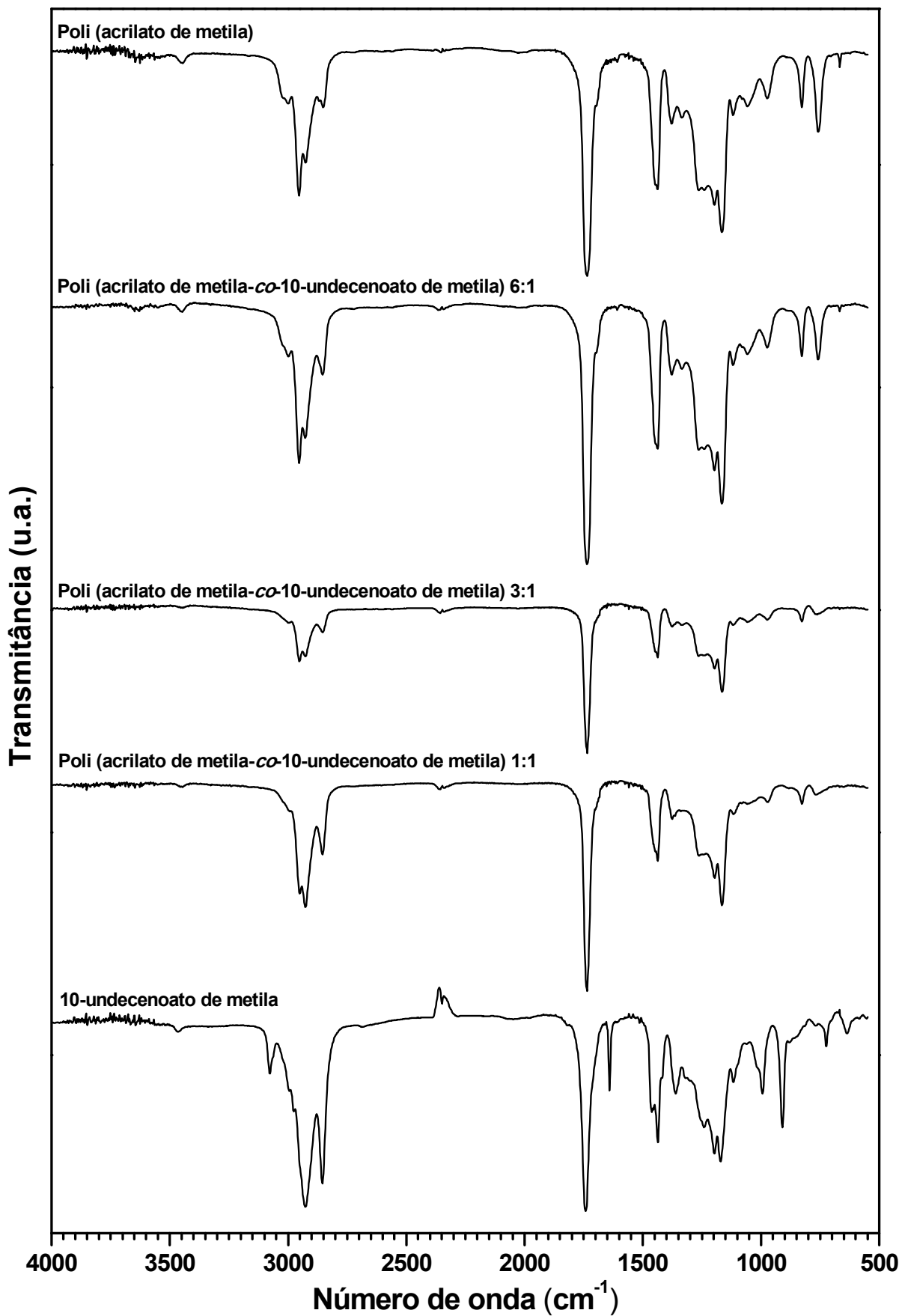
Os estudos de polimerização realizados nessa tese, envolvendo ésteres de alquila derivados de ácidos insaturados na utilização como monômeros foram através de reações de copolimerização entre o 10-undecenoato de metila e o acrilato de

metila. Inicialmente, os copolímeros foram sintetizados em diferentes proporções de acrilato de metila (AM) e 10-undecenoato de metila (UM) nas razões molares de 6:1; 3:1 e 1:1, apresentando rendimentos de 55, 17 e 6% respectivamente, os polímeros foram caracterizados por FTIR e RMN de ^1H e ^{13}C quantitativo.

A reação de homopolimerização do acrilato de metila foi necessária para realizar uma análise comparativa dos copolímeros obtidos e verificar a quantidade de 10-undecenoato de metila introduzido nos copolímeros. O rendimento do poli(acrilato de metila) foi de 58%, sendo caracterizado por FTIR e RMN de ^1H e ^{13}C quantitativo

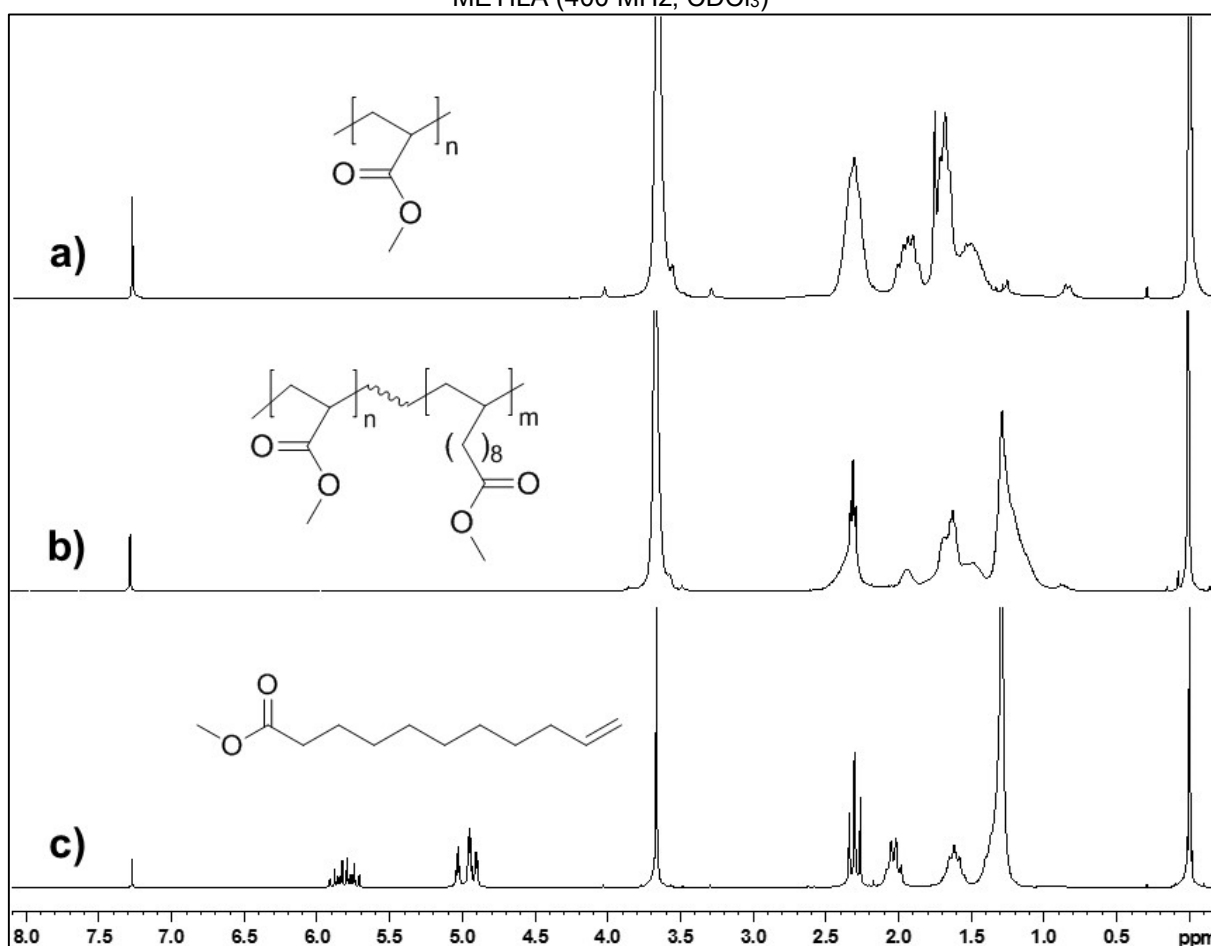
Os espectros de FTIR (FIGURA 33) do poli(acrilato de metila) e de seus copolímeros com 10-undecenoato de metila indicam a formação dos polímeros, principalmente através do desaparecimento da banda de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ dos monômeros em torno de $(1630\text{-}1620\text{ cm}^{-1})$.

FIGURA 33 - ESPECTROS DE FTIR DO POLI(ACRILATO DE METILA), POLI(ACRILATO DE METILA-*co*-10-UNDECENOATO DE METILA) NAS PROPORÇÕES (6:1), (3:1) E (1:1) E 10-UNDECENOATO DE METILA



Os espectros de RMN de ^1H indicaram a formação dos polímeros pelo desaparecimento dos sinais dos hidrogênios olefínicos dos monômeros acrilato de metila e 10-undecenoato de metila. Uma análise comparativa entre os espectros de RMN de ^1H do monômero 10-undecenoato de metila (c) e do poli(acrilato de metila) (a) é possível afirmar a obtenção do copolímero poli(acrilato de metila-co-10-undecenoato de metila) (b) através do sinal em 1,26 ppm para os hidrogênio metilênico das unidades de 10-undecenoatos. Os espectros de RMN de ^1H (FIGURA 34) indicaram a sobreposição de sinais dos comonômeros sendo que a determinação da composição dos copolímeros obtidos através da integração dos sinais não é possível por esta técnica.

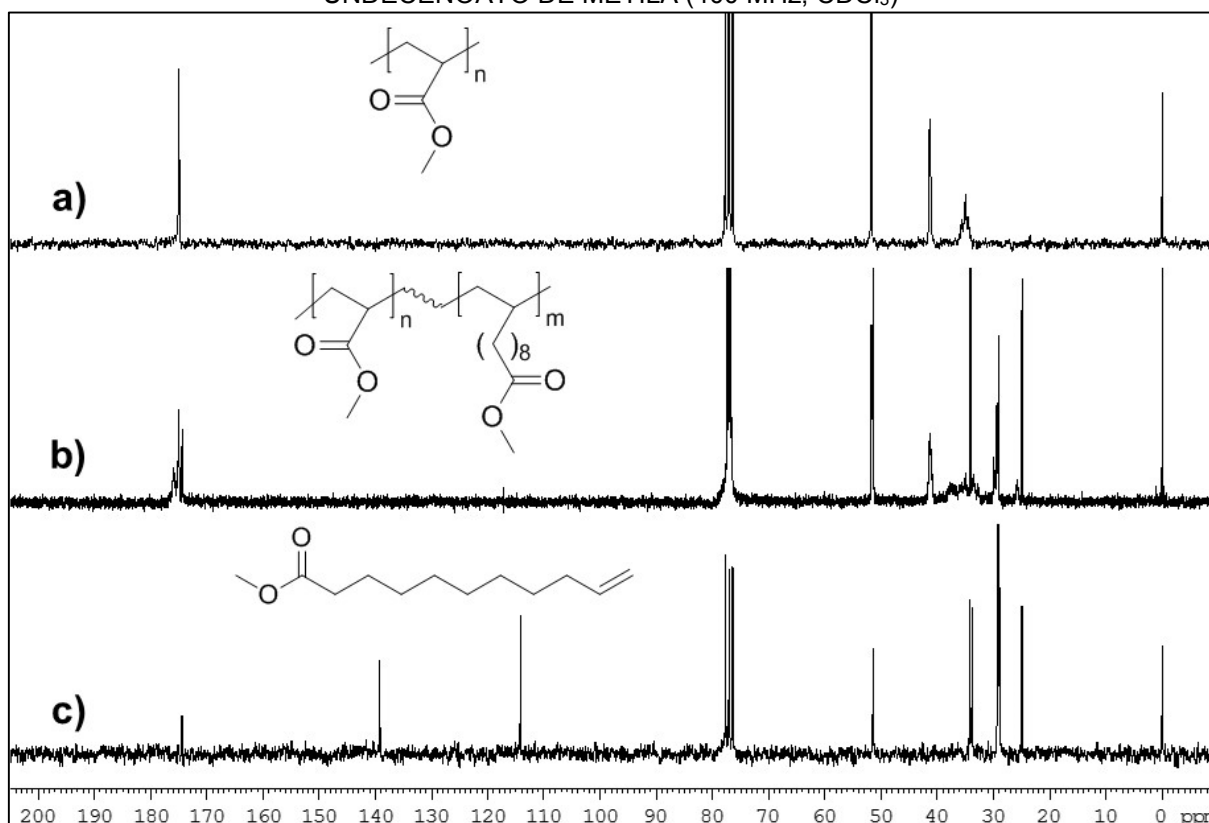
FIGURA 34 - ESPECTROS DE RMN DE ^1H DO (a) POLI(ACRILATO DE METILA-co-10-UNDECENOATO DE METILA) (1:1), (b) POLI(ACRILATO DE METILA) E (c) 10-UNDECENOATO DE METILA (400 MHz, CDCl_3)



Os dados dos espectros de RMN de ^{13}C quantitativo confirmaram a formação dos polímeros também pelo desaparecimento dos sinais dos carbonos olefínicos dos monômeros acrilato de metila e 10-undecenoato de metila. A proporção dos

comonômeros foi determinada através do sinal do carbono da metoxila ($-\text{OCH}_3$) dos meros de acrilato e 10-undecenoato em 51,7 e 51,5 ppm, respectivamente. Devido à ausência de dados na literatura, este assinalamento foi realizado a partir de espectros de RMN de ^{13}C do monômero 10-undecenoato de metila e do poli(acrilato de metila), conforme a FIGURA 35.

FIGURA 35 - ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C QUANTITATIVO DO (a) POLI(ACRILATO DE METILA), (b) POLI(ACRILATO DE METILA-co-10-UNDECENOATO DE METILA) (1:1) E (c) 10-UNDECENOATO DE METILA (400 MHz, CDCl_3)



Utilizando-se razões molares de alimentação (AM:UM) 1:1; 3:1 e 6:1, houve a incorporação de 40%, 5,5% e 3,7% respectivamente do monômero 10-undecenoato, através da análise de RMN de ^{13}C quantitativo.

4.4 COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA

Neste trabalho, diversos monômeros do tipo ésteres derivados do ácido ω -alquenóico (ácido 10-undecenóico), foram obtidos através da esterificação com álcoois de diversos tamanhos de cadeia. Nesse conjunto, é importante ressaltar que ésteres acima de quatro átomos de carbono não são disponíveis comercialmente e

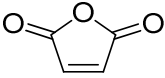
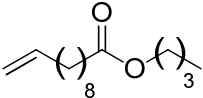
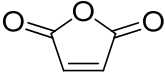
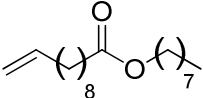
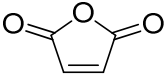
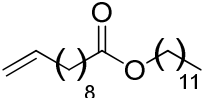
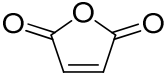
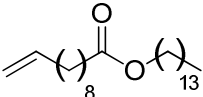
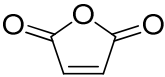
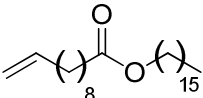
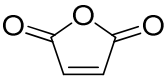
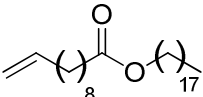
que um extensivo levantamento bibliográfico mostrou que a síntese desses monômeros é inédita na literatura.

Os ésteres 10-undecenoato de alquila foram inicialmente estudados como monômeros em reações de polimerização radicalar. Porém, apesar das diversas tentativas, não foi possível a obtenção de homopolímeros e em reações de copolimerização com acrilato de metila conduziu baixas incorporações destes monômeros. Essa dificuldade já era esperada devido à posição da ligação dupla terminal isolada. Elas formam um radical alílico que é menos reativo à propagação com um outro monômero devido a efeitos de ressonância que contribuem para a estabilidade do radical alílico.

Diante dos resultados negativos para a homopolimerização dos undecenoatos, foram iniciados estudos de copolimerização com o anidrido maleico, uma vez que este é considerado como um bom candidato para estudos de copolimerização radicalar quando o outro comonômero apresenta baixa reatividade.

Dessa forma, foram estudadas diferentes razões de alimentação utilizando o par de monômeros 10-undecenoato de butila e anidrido maleico e os melhores resultados, em termos de rendimento da reação, foram usados como parâmetro para a escolha do procedimento experimental que foi utilizado para a síntese dos copolímeros envolvendo os demais 10-undecenoatos de alquila. Sendo assim, os copolímeros foram obtidos utilizando as razões molares de alimentação (2:1, 1:1 e 1:2) anidrido maleico:10-undecenoato de alquila (TABELA 5).

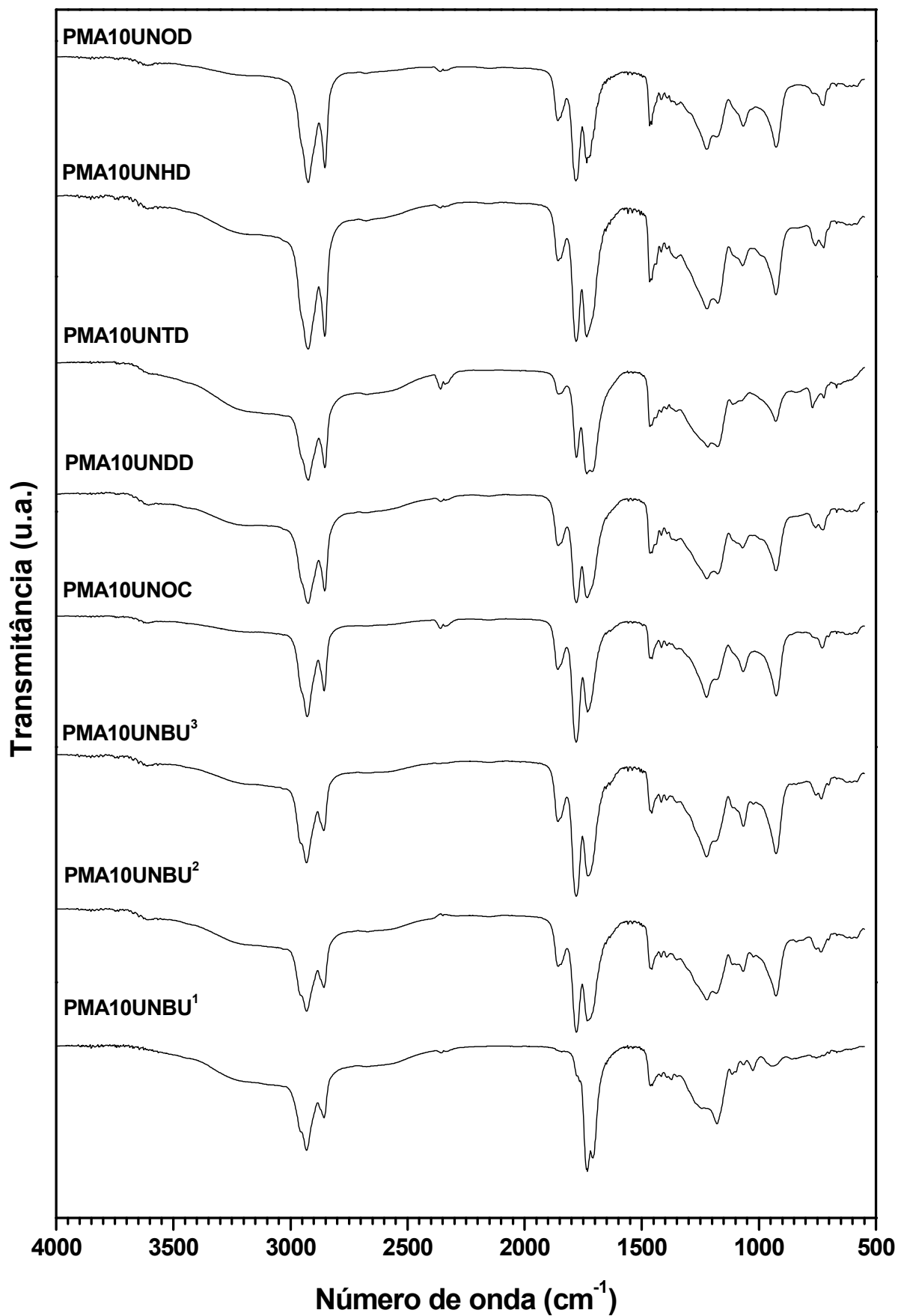
TABELA 5 - COPOLIMERIZAÇÃO DO ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA

Copolímeros	Código	Comonômeros	
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de butila)	PMAN10UNBU ¹ PMAN10UNBU ² PMAN10UNBU ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de butila
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de octila)	PMAN10UNOC ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de octila
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de dodecila)	PMAN10UNDD ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de dodecila
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de tetradecila)	PMAN10UNTD ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de tetradecila
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de hexadecila)	PMAN10UNHD ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de hexadecila
Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de octadecila)	PMAN10UNOD ³	 Anidrido maleico	 10-undecenoato de octadecila

¹ razão molar de alimentação 1:2 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)
² razão molar de alimentação 1:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)
³ razão molar de alimentação 2:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

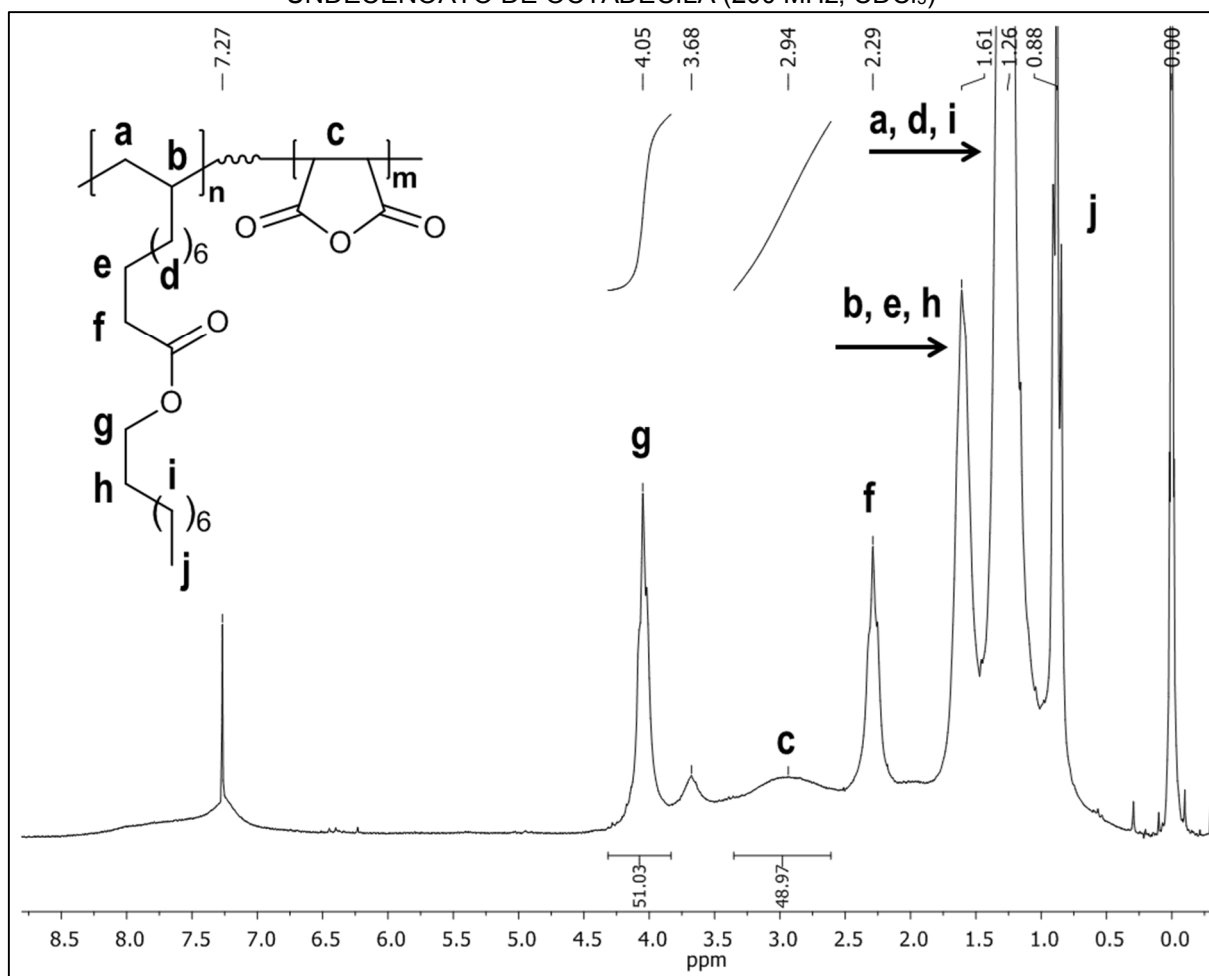
Os espectros de FTIR dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila são mostrados na FIGURA 36. Nos espectros de FTIR dos copolímeros podem ser claramente observadas: bandas na região correspondente à banda de vibração de estiramento da ligação C-H de carbonos CH₃ e CH₂ (3000-2800 cm⁻¹); bandas de vibração de C=O de carbonila típica de anéis de cinco membros (anidrido maleico) em 1859 e 1780 cm⁻¹; banda de vibração de C=O do éster 10-undecenoato de alquila em 1738 cm⁻¹ e o desaparecimento da banda na região de 1639 cm⁻¹, correspondente à ligação C=C dos monômeros. Isto sugere que os copolímeros foram formados.

FIGURA 36 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA



As estruturas químicas dos copolímeros preparados foram caracterizadas por RMN de ^1H e ^{13}C . O espectro de RMN de ^1H do copolímero (por exemplo, o PMAN10UNOD, copolímero de anidrido maleico e 10-undecenoato de octadecila) é apresentado na FIGURA 37. Como pode ser visto no espectro, o sinal dos hidrogênios da cadeia polimérica do anidrido maleico ($-\text{HC}-\text{CH}-$) apresenta um deslocamento químico de 2,94 ppm; o sinal do hidrogênio do grupo oximetilênico do 10-undecenoato de octadecila é observado em 4,05 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$); o sinal dos hidrogênios metilênicos adjacentes ao grupo oximetileno ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) do 10-undecenoato de octadecila apresenta um deslocamento químico de 1,61 ppm; o sinal referente aos hidrogênios metilênicos (cadeia longa) apresenta um deslocamento químico de 1,26 ppm, e os hidrogênios metílicos em 0,93-0,86 ppm.

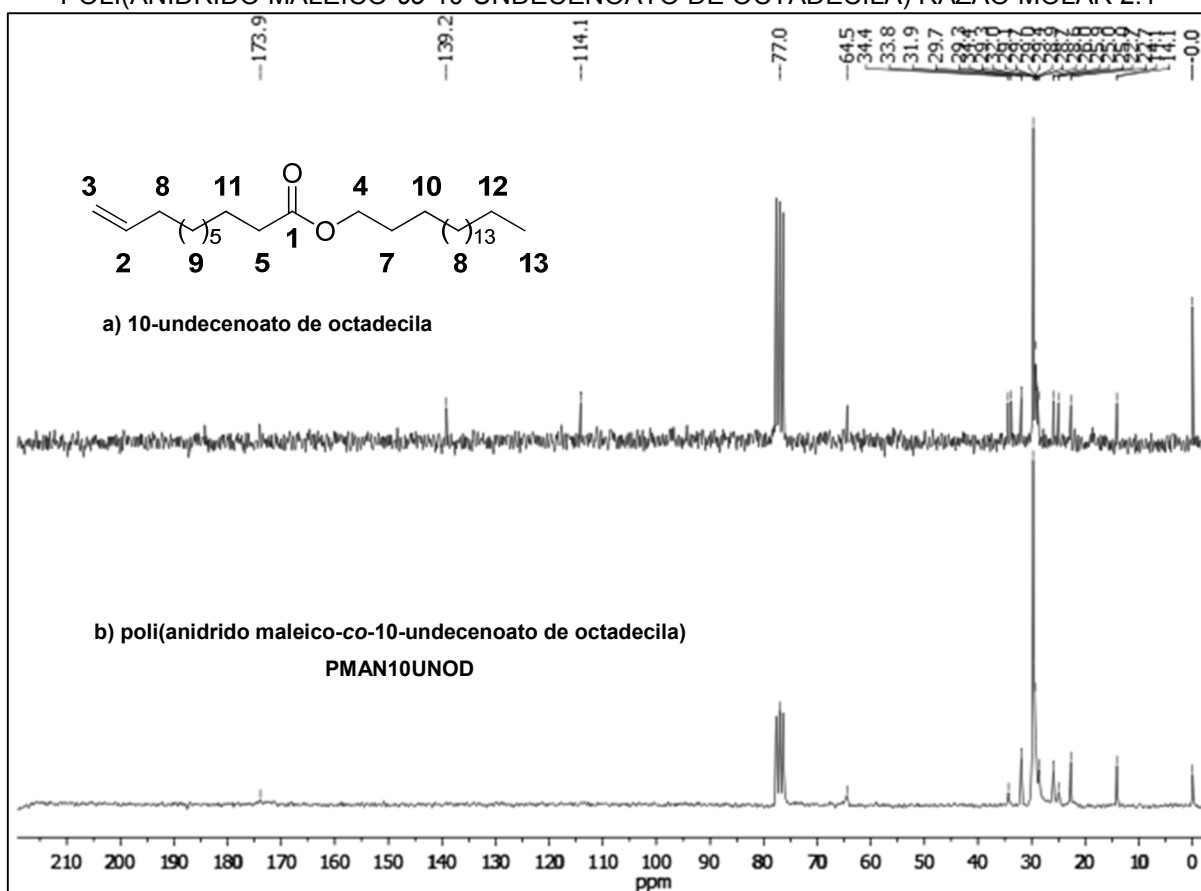
FIGURA 37 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COPOLÍMERO DO ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (200 MHz, CDCl_3)



A FIGURA 38 mostra os espectros de RMN de ^{13}C do monômero 10-undecenoato de octadecila (a) e do copolímero obtido da reação do anidrido maleico

com o 10-undecenoato de octadecila (b). Foram observados os seguintes sinais para o 10-undecenoato de octadecila (a): 174,0 ppm do carbono da carbonila de éster (C₁); sinais referentes aos carbonos sp^2 da ligação dupla terminal em 139,2 ppm do carbono metínico (C₂) e 114,1 ppm do carbono metilênico terminal (C₃); 64,4 ppm sinal que corresponde ao carbono oximetilênico (C₄) (-O-CH₂-); sinais entre 34,4 e 25,0 ppm dos carbonos metilênicos do grupo alquila (C₅₋₁₂) e, por fim, sinal em 14,1 ppm do carbono metílico (C₁₃).

FIGURA 38 - ESPECTRO DE RMN DE ¹³C DO (a) 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA E DO (b) POLI(ANIDRIDO MALEICO-co-10-UNDECENOATO DE OCTADECILA) RAZÃO MOLAR 2:1



Os copolímeros podem ser preparados através do controle da proporção molar dos materiais de partida. Mas a proporção molar real dos comonômeros no copolímero obtido é normalmente diferente daquela utilizada entre os materiais de partida, denominada razão de alimentação. Deste modo é muito importante determinar a proporção de cada monômero no copolímero obtido, pois a estrutura do copolímero influencia suas propriedades e, conseqüentemente, afeta o seu desempenho como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo frio. Neste

estudo, a composição dos copolímeros sintetizados foi obtida através da determinação do teor de unidades de anidrido maleico utilizando a volumetria de neutralização, via titulação direta (TABELA 6) utilizando a equação 1.

$$1 \text{ g} = (n_{\text{anidrido}} \cdot \text{MM}_{\text{anidrido}}) + (n_{\text{undecenoato}} \cdot \text{MM}_{\text{undecenoato}}) \quad (1)$$

A análise por RMN de ^1H também possibilitou determinar a razão molar do anidrido maleico e do 10-undecenoato de alquila presente nos copolímeros, com referência à literatura. [62] A proporção molar do anidrido maleico no copolímero foi calculada utilizando a equação 2, em que A_1 e A_2 são as áreas dos sinais ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) em 4,05 ppm grupo do 10-undecenoato de alquila e em 2,94 ppm ($-\text{HC}-\text{CH}-$) das unidades de anidrido maleico, respectivamente.

$$\% \text{ Anidrido maleico} = \left[\frac{A_2}{(A_2 + A_1)} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

TABELA 6 - RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS POR TITULAÇÃO DIRETA E RMN DE ^1H E RENDIMENTO DAS REAÇÕES

Copolímeros	Titulação direta		RMN de ^1H		Rendimento (%)
	% Undecenoato	% Anidrido	% Undecenoato	% Anidrido	
PMAN10UNBU ¹	63	37	52	48	53
PMAN10UNBU ²	55	45	48	52	88
PMAN10UNBU ³	44	56	48	52	91
PMAN10UNOC	40	60	50	50	60
PMAN10UNDD	50	50	46	54	65
PMAN10UNTD	50	50	49	51	51
PMAN10UNHD	51	49	48	52	84
PMAN10UNOD	49	51	51	49	87

¹ razão molar de alimentação 1:2 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

² razão molar de alimentação 1:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

³ razão molar de alimentação 2:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

Na grande maioria dos resultados obtidos, a incorporação de anidrido maleico nos copolímeros oscilou em torno de 50%, levando em conta os erros experimentais. Uma vez que as condições experimentais utilizadas não favorecem a homopolimerização de nenhum dos dois monômeros, os resultados de composição apontam para a formação de copolímeros alternados.

As técnicas utilizadas, RMN de ^1H e titulação direta, apresentaram valores próximos, entre si, para os teores de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila na composição dos copolímeros. Independente do tamanho do grupamento pendente, a

composição oscilou em torno de 50 mol%, na maioria dos casos, indicando a formação de copolímeros alternados.

Na TABELA 7 apresenta os valores da massa molar numérica média (M_n), da massa molar ponderal média (M_w) e da polidispersão ($M_w M_n^{-1}$) por cromatografia de permeação em gel.

TABELA 7 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA

Copolímero	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	Polidispersão ($M_w M_n^{-1}$)
PMAN10UNBU ¹	9436	13354	1,43
PMAN10UNBU ²	3368	4656	1,38
PMAN10UNBU ³	5482	9619	1,77
PMAN10UNOC	6378	12806	2,01
PMAN10UNDD	8475	15952	1,88
PMAN10UNTD	11175	20653	1,85
PMAN10UNHD	12086	22135	1,83
PMAN10UNOD	12236	21593	1,76

¹ razão molar de alimentação 1:2 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

² razão molar de alimentação 1:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

³ razão molar de alimentação 2:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de alquila)

Os resultados indicaram que os copolímeros possuem baixas massas molares e também pode ser observado que os valores de M_n e M_w aumentam gradativamente à medida que aumenta o tamanho da cadeia hidrocarbônica pendente do 10-undecenoato de alquila utilizado na polimerização. A massa molar numérica média dos copolímeros variou aproximadamente entre 5500 e 12000 g mol⁻¹, considerando os produtos obtidos através do mesmo experimental, o que era esperado considerando a massa molar crescente dos meros de 10-undecenoato de alquila.

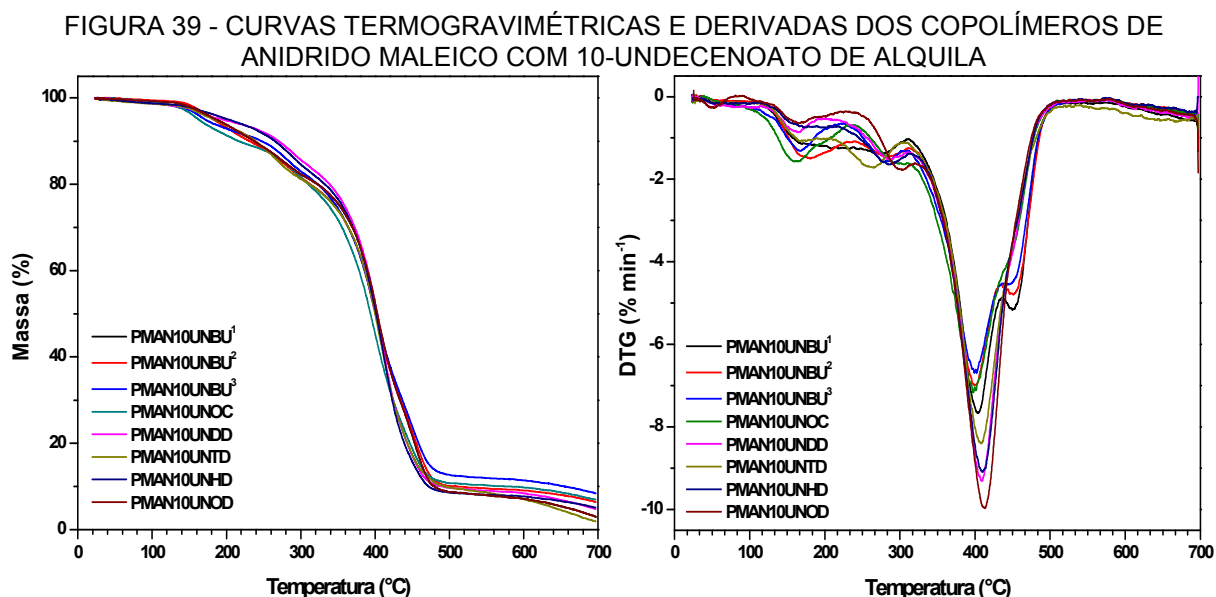
Todos os copolímeros obtidos utilizando o mesmo procedimento experimental e a mesma razão molar de alimentação (2:1 anidrido:undecenoato) apresentaram valores de polidispersão semelhantes, variando na faixa de 1,8 a 2,0, esses valores também encontrados em outros copolímeros envolvendo o anidrido maleico, característicos de polimerização via radicais livres. [43, 71]

Ao considerar os valores de M_n e M_w obtido por GPC, é possível obter uma estimativa do número médio de unidades repetitivas na cadeia de cada copolímero. Levando em conta a massa molecular dos monômeros utilizados do anidrido maleico e do 10-undecenoato de alquila na unidade repetitiva, o número médio de unidades repetitivas varia entre 16 a 24 para o conjunto de copolímero. Por exemplo, a cadeia do copolímero alternado de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila contém 23

unidades repetitivas, isto é, o copolímero formado possui 23 unidades de anidrido maleico e 23 unidades de 10-undecenoato de alquila alternadamente, ou seja, os produtos que têm sido chamados aqui de copolímeros, na verdade, são oligômeros.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise que determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo. É um importante método para a compreensão das relações entre estrutura-propriedade e para investigar a estabilidade térmica dos copolímeros sintetizados. [72]

Os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila foram analisados por TGA, para o estudo da decomposição térmica, e os resultados são mostrados na FIGURA 39.



Na primeira etapa de degradação, próximo de 160 °C ocorre à perda de massa, devido principalmente a água adsorvida na superfície dos copolímeros. A segunda etapa de processo de degradação em 260-300 °C é resultante do processo de descarboxilação do anidrido maleico.

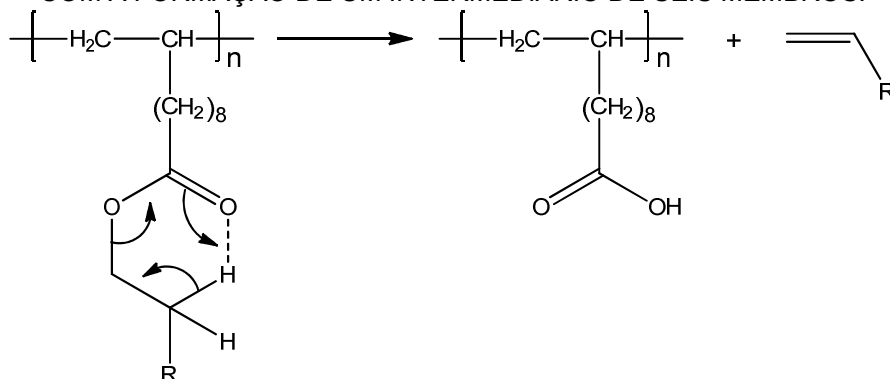
Na curva de TGA, os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de butila indicou uma temperatura de decomposição de 400 °C. Para os demais copolímeros, a etapa de decomposição é dependente do tamanho da cadeia lateral, isto é, a temperatura de decomposição aumenta gradualmente com o aumento de átomos de carbono da unidade de 10-undecenoato de alquila. Este comportamento de decomposição é principalmente originado a partir das longas cadeias laterais. Na temperatura de decomposição em torno de 400 °C sugere-se a ocorrência de uma

reação química intramolecular (rearranjo de McLafferty) [72, 73] do grupo 10-undecenoato de alquila (FIGURA 40). Também vale ressaltar que as curvas de DTG dos copolímeros analisados evidenciaram inflexões na temperatura de decomposição em torno de 450 °C, indicando a desintegração completa da cadeia. Esta última fase corresponde ao rompimento das ligações C-C dos hidrocarbonetos com a liberação de fragmentos alifáticos de diferentes massas moleculares.

A inflexão diminui gradualmente com o aumento do grupo pendente do copolímero de anidrido maleico, apontando que os eventos referentes à decomposição do grupo éster e ao rompimento da cadeia polimérica principal ocorrem na mesma temperatura.

Os principais processos são destacados em estudos de copolímeros de anidrido maleico por análise termogravimétrica acoplados com espectrômetro de massa e/ou espectrofotômetro na região do infravermelho, que permitem analisar simultaneamente o comportamento térmico e os produtos de decomposição. [72-86]

FIGURA 40 - REARRANJO DE McLAFFERTY DA UNIDADE DE 10-UNDECENOATO DE ALQUILA COM A FORMAÇÃO DE UM INTERMEDIÁRIO DE SEIS MEMBROS.



De acordo com os dados de TGA e DTG, estabeleceu-se parâmetros para a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), com um aquecimento da temperatura ambiente até 100 °C, evitando a degradação do material polimérico durante as análises.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica amplamente utilizada na área de polímeros. Ela mede a temperatura e o fluxo de calor associado com transições em materiais como uma função do tempo e temperatura. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre alterações físicas ou químicas que envolvem processos exotérmicos e endotérmicos ou mudanças na

capacidade calorífica. A técnica pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com a programação da velocidade de variação de temperatura, e também, mantendo o sistema com a temperatura constante, operando em modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, por um tempo determinado. Esta técnica determina as temperaturas de transição em polímeros, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) ou temperatura de fusão (T_m). [87]

A temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio de uma faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade ou possibilidade de mudança de conformação. [87]

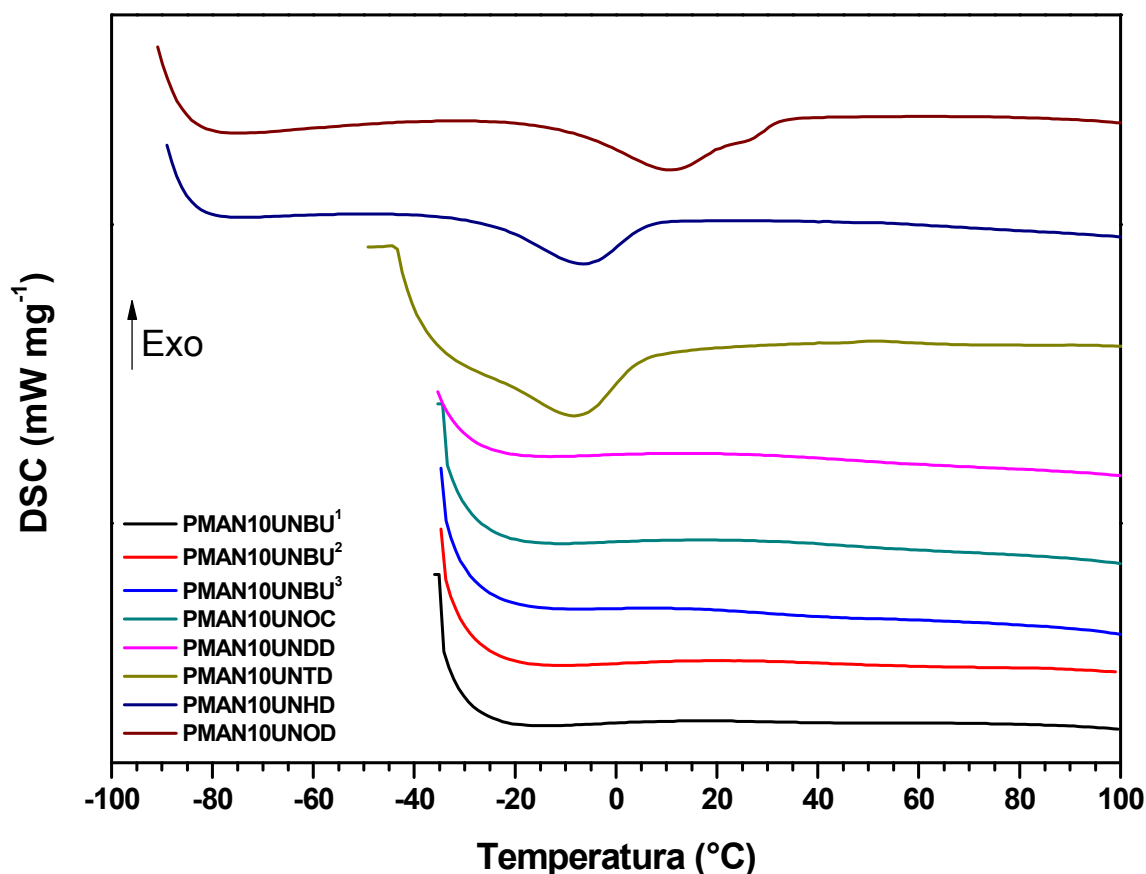
A temperatura de fusão cristalina (T_m) é uma transição que ocorre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes em polímeros semicristalinos. Nesta temperatura, o sistema recebe energia necessária para romper as interações intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado “borrachoso” para o estado viscoso (fundido). [87]

Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia, etc. [87]

Se uma amostra polimérica exibe as duas transições térmicas ou apenas uma, depende muito da morfologia. Os polímeros amorfos mostram apenas a temperatura de transição vítrea (T_g). Um polímero cristalino apresenta apenas a temperatura de fusão cristalina (T_m). Polímeros semicristalinos exibem tanto T_g quanto T_m . [88]

Os resultados referentes às análises de DSC dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de alquila em estudo estão na FIGURA 41.

FIGURA 41 - CURVAS DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA



As análises de TGA indicaram que as amostras de copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de alquila se decompõem em temperaturas superiores a 150 °C. Portanto, para evitar uma possível degradação das amostras durante as análises por DSC, a programação de operação para análise foi realizada com um aquecimento máximo de 100 °C. Os primeiros estudos foram realizados com um programa de temperatura de resfriamento até -40 °C, temperatura mínima de operação do equipamento, nas amostras de PMAN10UNBU (nas três razões de alimentação), PMAN10UNOC, PMAN10UNDD e PMAN10UNTD. Nas curvas de DSC foi observada que os eventos térmicos (T_g , T_m e T_c) são muito próximos a esta temperatura mínima. Em dois casos, as amostras PMAN10UNHD e PMAN10UNOD, foram utilizadas a programação de temperatura de resfriamento de -90 °C com auxílio de nitrogênio líquido. Nas curvas de DSC obtidas para essas duas amostras foi possível observar melhor os eventos térmicos (T_g , T_m e T_c), sendo necessária a utilização desta programação de resfriamento em amostra previamente analisadas.

A TABELA 8 mostra os valores das temperaturas de transição vítrea, fusão cristalina e de cristalização observadas nas curvas de DSC dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de alquila.

Os valores de T_g das amostras de PMAN10UNBU (nas três razões de alimentação) são influenciados inversamente com o aumento das massas molares dos copolímeros obtidos. Com relação ao aumento da cadeia alifática das unidades de 10-undecenoato de alquila, com exceção das amostras PMAN10UNDD e PMAN10UNOD, ocorre a diminuição da temperatura de transição vítrea nos copolímeros. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é diretamente influenciada com o aumento da cadeia do 10-undecenoato, esse evento ocorre em 10-undecenoatos de cadeia alifáticas acima de quatorze carbonos. [89]

TABELA 8 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MÁLEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA

Copolímero	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PMAN10UNBU ¹	26,5	ND	ND
PMAN10UNBU ²	33,8	ND	ND
PMAN10UNBU ³	28,6	ND	ND
PMAN10UNOC	28,2	ND	ND
PMAN10UNDD	33,4	ND	ND
PMAN10UNTD	-9,4	-8,4	-23,3
PMAN10UDHD	-18,5	-6,6	-23,2
PMAN10UNOD	0,0	9,4	-22,8

¹ razão molar de alimentação 1:2

² razão molar de alimentação 1:1

³ razão molar de alimentação 2:1

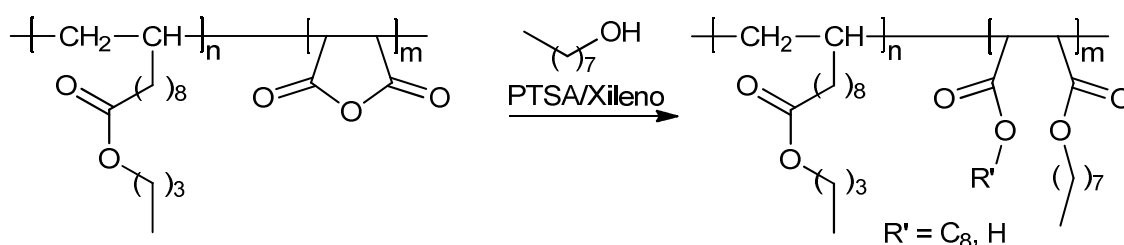
ND - transição não detectada

Com relação à cristalinidade, a análise de DSC indicou que os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de butila nas razões de alimentação 1:1, 1:2 e 2:1 (MAN:UNBu), assim como com 10-undecenoatos de octila e de dodecila amorfos, apresentando somente a temperatura de transição vítrea. Com o aumento do tamanho da cadeia das unidades de 10-undecenoato de alquila (como tetradecila, hexadecila e octadecila), a análise de DSC possibilitou também determinar as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização. O aparecimento destas temperaturas nesses materiais indica a formação de polímeros semicristalinos, devido à maior interação intermolecular dos longos grupos alquílicos das unidades de 10-undecenoatos.

4.5 ESTERIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA

A introdução de compostos nucleofílicos permite a modificação dos copolímeros de anidrido maleico. Neste Trabalho, a modificação química foi realizada através da reação de esterificação das unidades do anidrido maleico com 1-octanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol, utilizando um excesso de álcool, na razão molar de (1:4). Na FIGURA 42 está a reação de esterificação do copolímero de anidrido maleico e 10-undecenoato de butila com 1-octanol.

FIGURA 42 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO POLI(ANIDRIDO MALEICO-co-10-UNDECENOATO DE BUTILA) COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8)



Os novos ésteres copoliméricos sintetizados receberam códigos associados aos nomes dos meros que compõem o copolímero de partida e aos álcoois usados na esterificação das unidades repetitivas de anidrido maleico e estão organizados na TABELA 9.

TABELA 9 - PRODUTOS DA ESTERIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA COM ÁLCOOIS GRAXOS

Código Copolímero Esterificado	Copolímero de partida	Álcool	Copolímero Esterificado
PMAN10UNBU-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de butila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNBU-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNBU-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$
PMAN10UNOC-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de octila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNOC-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNOC-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$
PMAN10UNDD-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de dodecila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNDD-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNDD-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$

continua

TABELA 9 - PRODUTOS DA ESTERIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA COM ÁLCOOIS GRAXOS

continuação

Código Copolímero Esterificado	Copolímero de partida	Álcool	Copolímero Esterificado
PMAN10UNTD-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de tetradecila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNTD-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNTD-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$
PMAN10UNHD-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de hexadecila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNHD-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNHD-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$
PMAN10UNOD-C8	Poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de octadecila)	1-octanol	$\text{R}' = \text{C}_8, \text{H}$
PMAN10UNOD-C12		1-dodecanol	$\text{R}' = \text{C}_{12}, \text{H}$
PMAN10UNOD-C14		1-tetradecanol	$\text{R}' = \text{C}_{14}, \text{H}$

A formação das unidades maleato de alquila na estrutura do polímero, acompanhadas de unidades de ácidos carboxílicos residuais, pode ser comprovada através de análises por FTIR.

Pelos espectros de FTIR, apresentados nas FIGURAS 43 e 44, pode-se dizer que houve esterificação das unidades de anidrido maleico pela redução da intensidade relativa das bandas de C=O de anidrido (1779 e 1857 cm^{-1}), em relação a bandas na região de 2860 cm^{-1} (deformação axial de C-H). São observadas bandas na região de deformação axial de O-H de ácido carboxílico (3613 e 2600 cm^{-1}), e os espectros não apresentaram bandas na região de O-H de álcool (3300 cm^{-1}) que pudesse estar contaminando os produtos.

FIGURA 43 - ESPECTRO DE FTIR DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE BUTILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNBU-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNBU-C14)

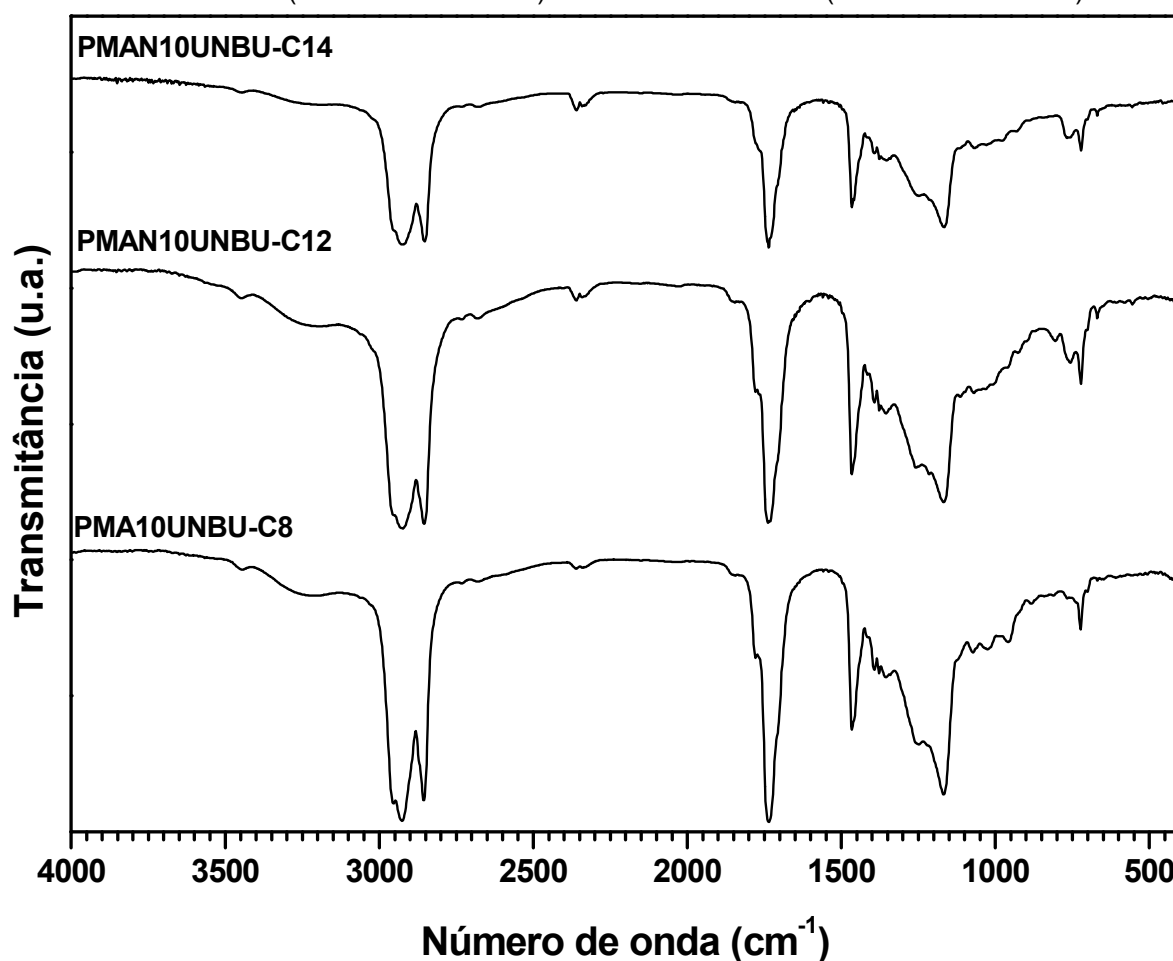
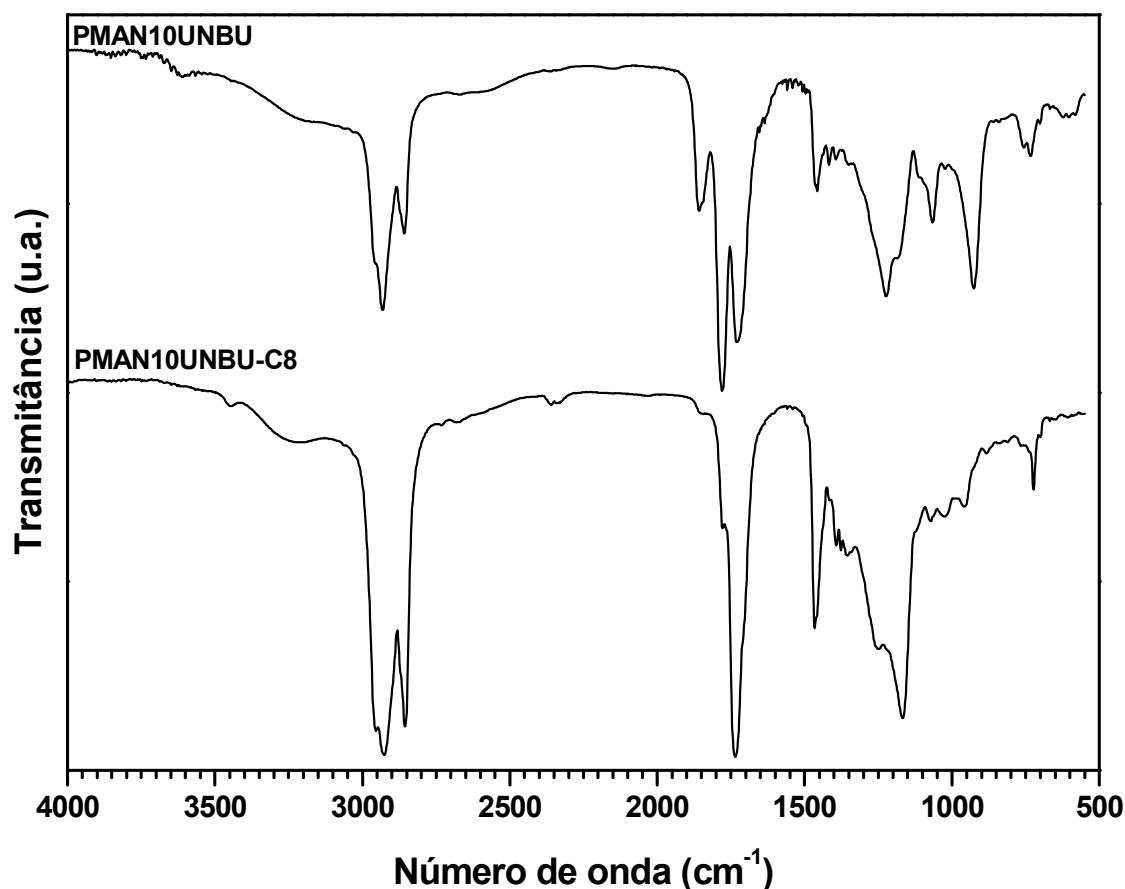


FIGURA 44 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE BUTILA (PMAN10UNBU) E ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8)



As FIGURAS 45 e 46 mostram, como exemplo, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos produtos da reação de esterificação das unidades de anidrido maleico presentes nos copolímeros com 10-undecenoato de alquila, usando como material de partida o poli(anidrido maleico-co-10-undecenoato de octadecila). Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos copolímeros modificados apresentaram sinais idênticos aos dos copolímeros antes da reação de esterificação. A inserção de grupos alcóxido nas unidades do anidrido maleico, não alterou o perfil dos espectros, pois os produtos apresentam sinais equivalentes àqueles observados nas unidades repetitivas do éster 10-undecenoato de alquila, presente no material de partida.

FIGURA 45 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA ESTERIFICADOS COM (a) 1-OCTANOL, (b) 1-DODECANOL E (c) 1-TETRADECANOL (400 MHz, CDCl_3)

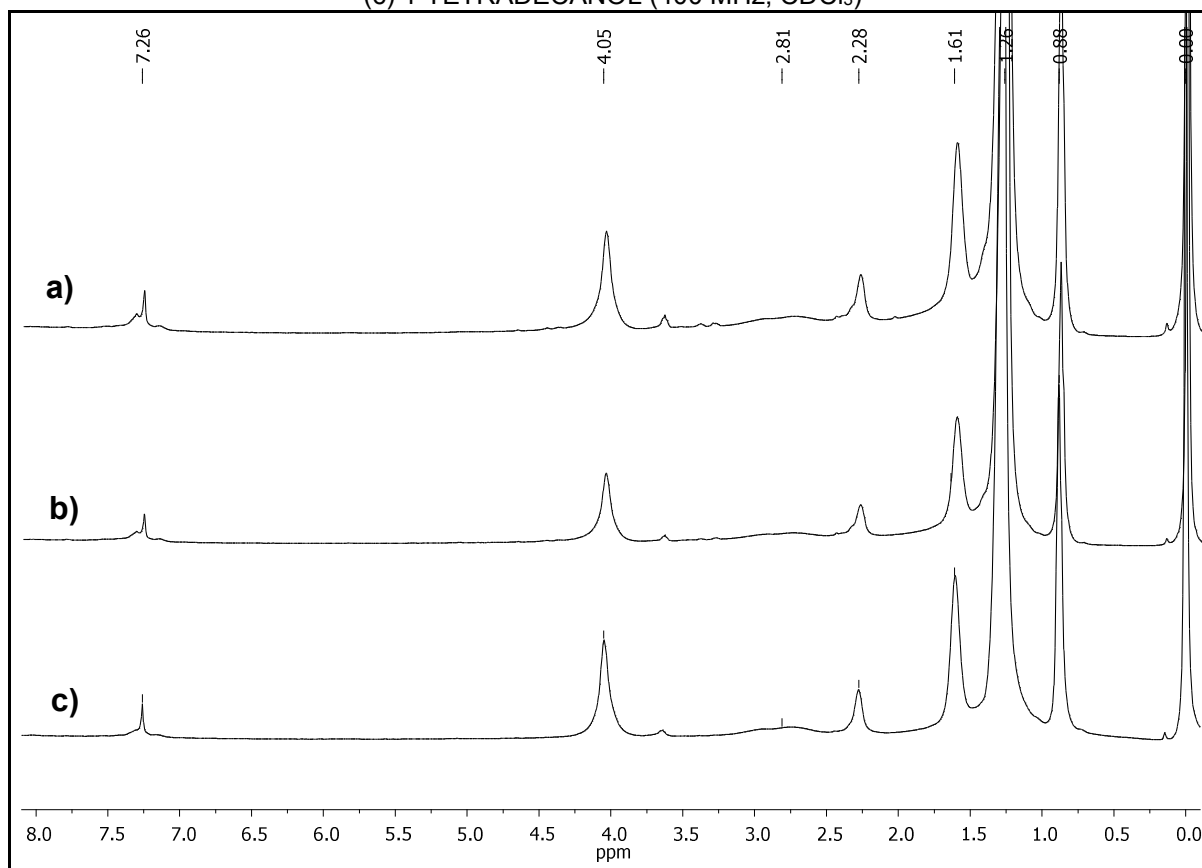
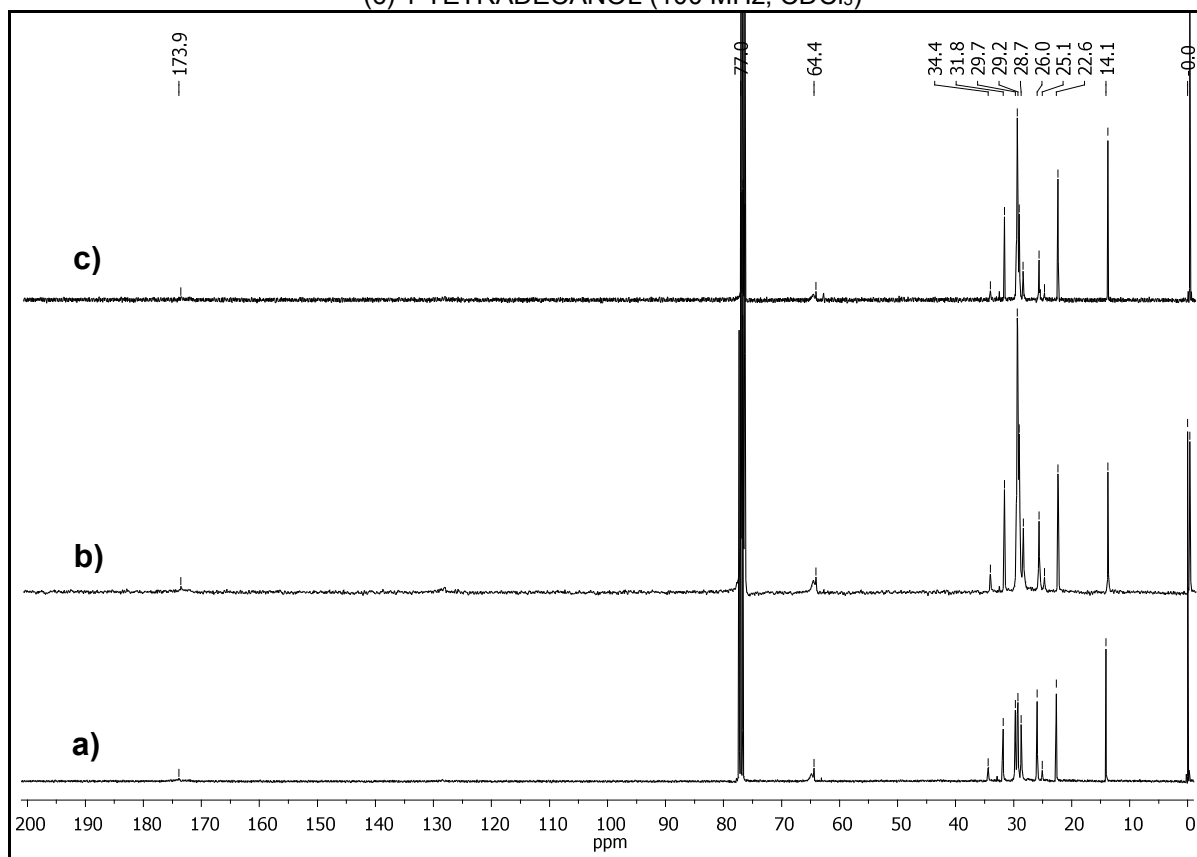


FIGURA 46 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA ESTERIFICADOS COM (a) 1-OCTANOL, (b) 1-DODECANOL E (c) 1-TETRADECANOL (100 MHz, CDCl_3)



Os dados das massas molares, obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC), apresentados na TABELA 10, indicaram que as reações de esterificação nos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila levam a produtos com maior massa molar em comparação aos copolímeros antes da reação. O aumento da cadeia do 10-undecenoato de alquila nos copolímeros diminui o grau de esterificação nos copolímeros.

TABELA 10 - DADOS OBTIDOS POR GPC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS E GRAU DE ESTERIFICAÇÃO

Copolímero	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	Polidispersão ($M_w M_n^{-1}$)	Grau de esterificação (%)
PMAN10UNBU-C8	18890	24489	1,30	75
PMAN10UNBU-C12	18859	27431	1,48	77
PMAN10UNBU-C14	20263	28793	1,44	79
PMAN10UNOC-C8	8682	15413	1,78	69
PMAN10UNOC-C12	8472	15669	1,85	72
PMAN10UNOC-C14	7403	15678	2,12	83
PMAN10UNDD-C8	19512	31221	1,60	61
PMAN10UNDD-C12	11670	24741	2,07	75
PMAN10UNDD-C14	12849	25253	1,97	62
PMAN10UNTD-C8	12253	23606	1,93	59
PMAN10UNTD-C12	11074	22902	2,07	65
PMAN10UNTD-C14	15877	27692	1,74	59
PMAN10UNHD-C8	12349	24920	2,02	61
PMAN10UNHD-C12	10989	23394	2,13	63
PMAN10UNHD-C14	10791	23038	2,13	63
PMAN10UNOD-C8	8630	20303	2,35	56
PMAN10UNOD-C12	11097	23777	2,14	62
PMAN10UNOD-C14	11634	24637	2,12	65

O que pode explicar a diminuição no grau de esterificação é que com o aumento do grupo 10-undecenoato de alquila presente nos copolímeros pode ocorrer um aumento no impedimento estérico frente às reações de esterificação das unidades de anidrido maleico. Outro fato que também deve ser levado em consideração é que nos copolímeros de origem, os grupos anidrido maleico podem sofrer hidrólise, acompanhada da abertura do anel, formando unidades repetitivas de ácido dicarboxílico.

Os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila modificados através da reação de esterificação com 1-octanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol foram caracterizados pela análise termogravimétrica, para o estudo da decomposição térmica, os resultados de TGA e DTG são mostrados nas FIGURAS 47 a 52.

As curvas de TGA, e suas curvas derivadas, dos copolímeros modificados apresentaram o mesmo perfil de decomposição, apresentando dois estágios de decomposição, o primeiro próximo de 200 °C, que corresponde ao processo de descarboxilação e, em seguida, a principal etapa de decomposição próximo de 400 °C a completa degradação da cadeia polimérica. [90, 91]

FIGURA 47 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE BUTILA (PMAN10UNBU) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNBU-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNBU-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNBU-C14)

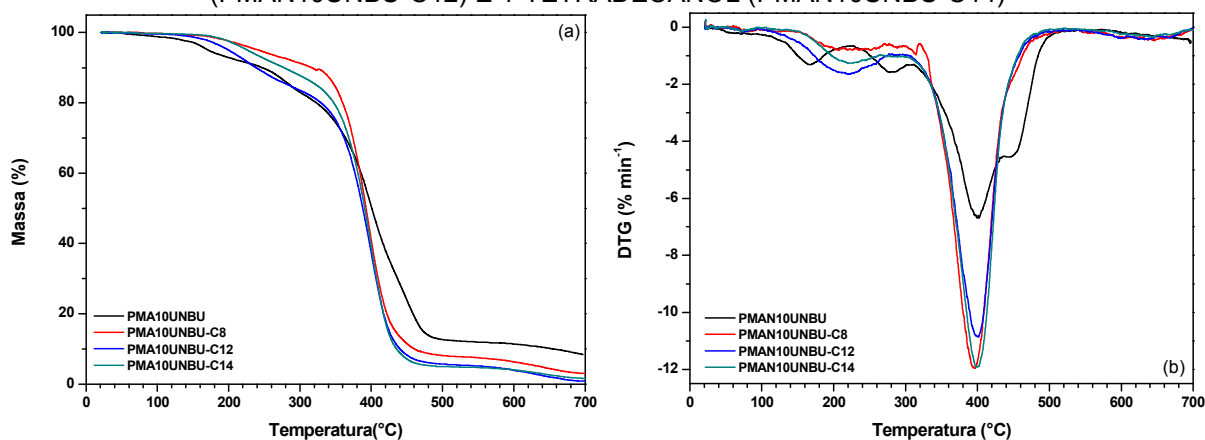


FIGURA 48 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE OCTILA (PMAN10UNOC) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNOC-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNOC-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNOC-C14)

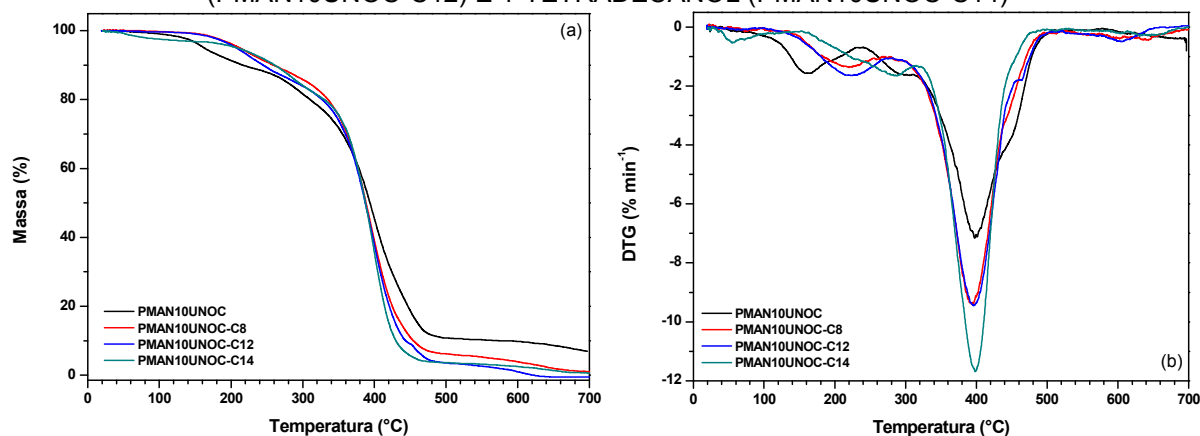


FIGURA 49 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE DODECILA (PMAN10UNDD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNDD-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNDD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNDD-C14)

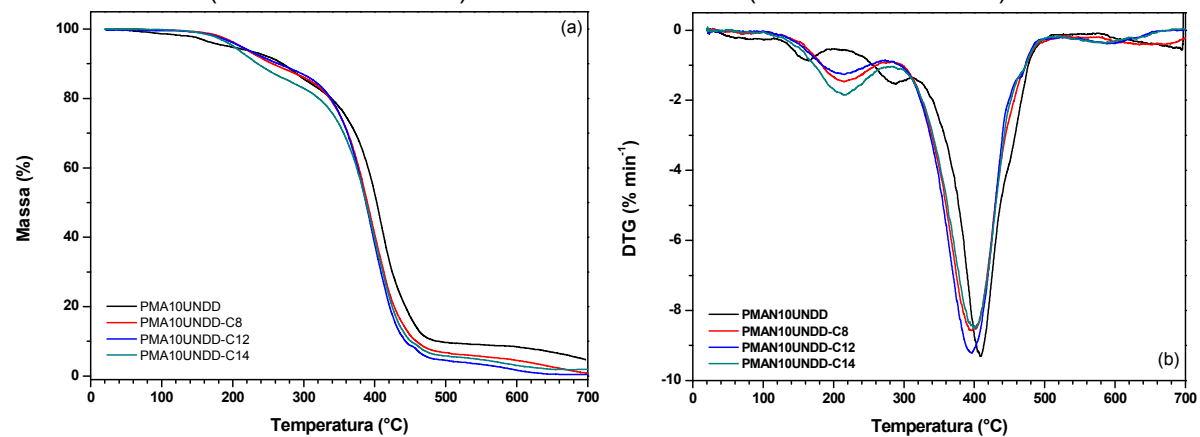


FIGURA 50 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE TETRADECILA (PMAN10UNTD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNTD-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNTD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNTD-C14)

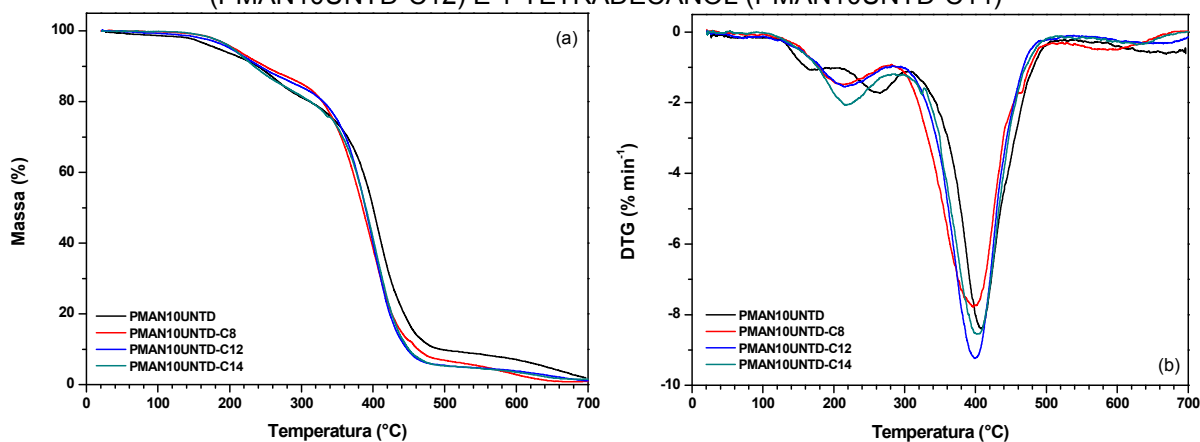


FIGURA 51 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE HEXADECILA (PMAN10UNHD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNHD-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNHD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNHD-C14)

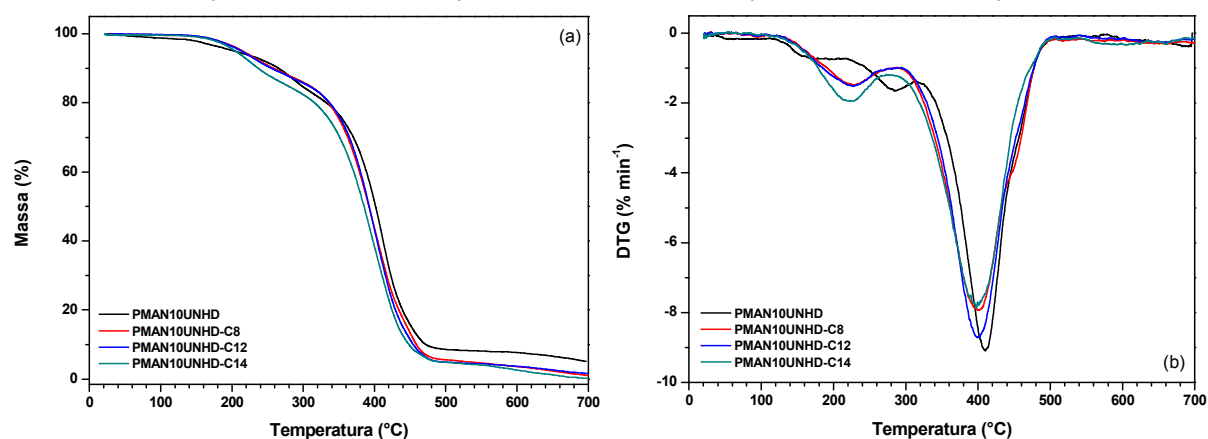
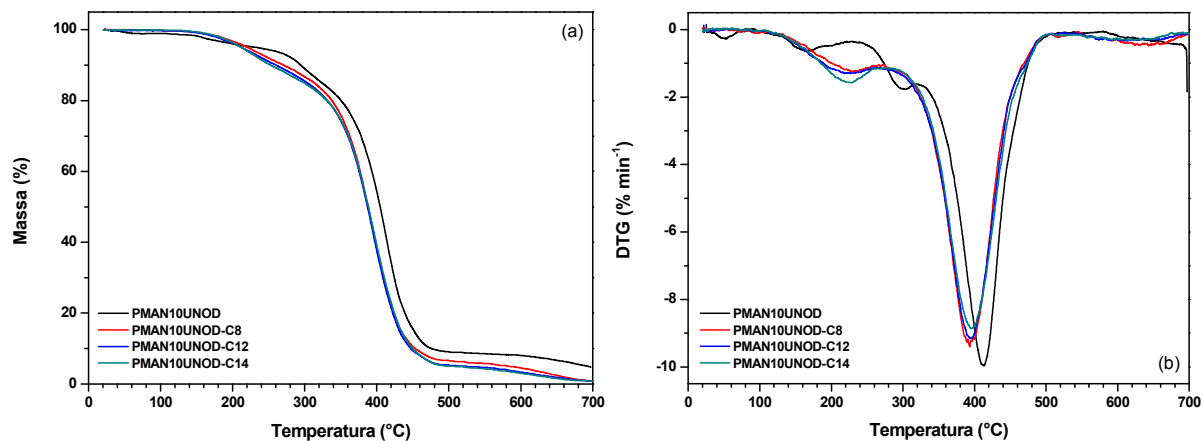
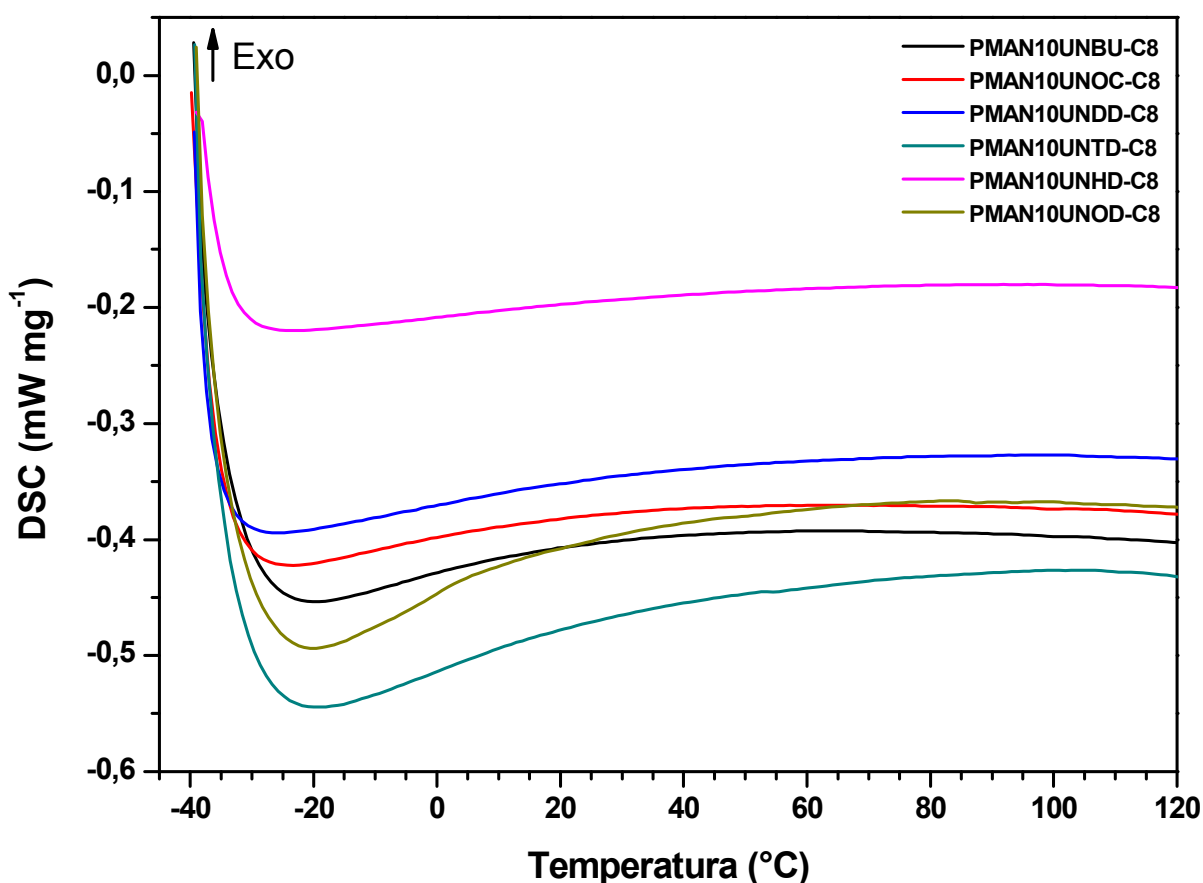


FIGURA 52 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (a) E DERIVADAS (b) DO COPOLÍMERO DE ANIDRIDO MALEICO COM 10-UNDECENOATO DE OCTADECILA (PMAN10UNOD) E DOS COPOLÍMEROS ESTERIFICADO COM 1-OCTANOL (PMAN10UNOD-C8), 1-DODECANOL (PMAN10UNOD-C12) E 1-TETRADECANOL (PMAN10UNOD-C14)



Os resultados referentes às análises de DSC dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificado com 1-octanol constam na FIGURA 53.

FIGURA 53 - CURVAS DE DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL



Para as amostras dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificados com 1-octanol, foi realizada a programação com um aquecimento inicial para a remoção da história térmica dos copolímeros até a temperatura de 100 °C, com resfriamento até -40 °C, e então, o segundo de aquecimento até 120 °C. Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol, independente do 10-undecenoato de alquila, não apresentaram as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização, indicando que esses materiais são amorfos.

As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-octanol (TABELA 11) foram muito próximas entre elas, independentes do 10-undecenoato de alquila presente no copolímero. A T_g ficou muito próxima da temperatura mínima da programação de resfriamento (-40 °C) limitada

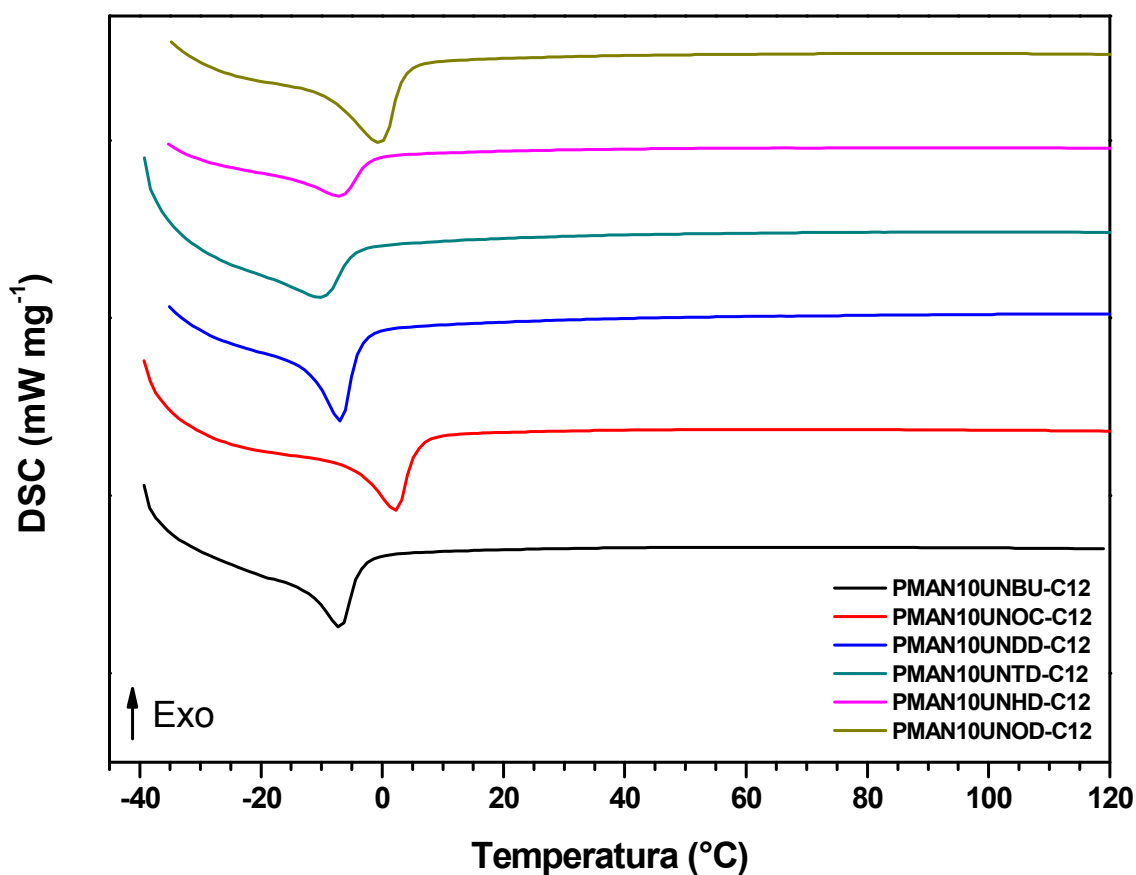
pelo equipamento, comprometendo a determinação do valor da T_g nestas condições experimentais.

TABELA 11 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) DETERMINADA POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-OCTANOL

Copolímero	T_g (°C)
PMAN10UNBU-C8	-33,6
PMAN10UNOC-C8	-33,9
PMAN10UNDD-C8	-34,5
PMAN10UNTD-C8	-33,5
PMAN10UNHD-C8	-34,2
PMAN10UNOD-C8	-33,1

Os resultados referentes às análises de DSC dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificado com 1-dodecanol estão na FIGURA 54.

FIGURA 54 - CURVAS DE DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-DODECANOL



Para as amostras dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificados com 1-dodecanol, foi realizada a programação com um primeiro aquecimento para a remoção da história térmica dos copolímeros até a temperatura de 100 °C, com resfriamento até -40 °C, e então, o segundo de aquecimento até 120 °C

Com relação à cristalinidade, a análise de DSC indicou que os todos os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol, independente do 10-undecenoato presente no copolímero, são semicristalinos, apresentando as temperaturas de transição vítrea, fusão cristalina e de cristalização (TABELA 12). A introdução de um grupo alcóxido contendo doze átomos de carbono nas unidades de anidrido maleico, foi responsável pelo aparecimento destes eventos nas curvas de DSC dos produtos modificados. Esses resultados foram diferentes aos encontrados nos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol.

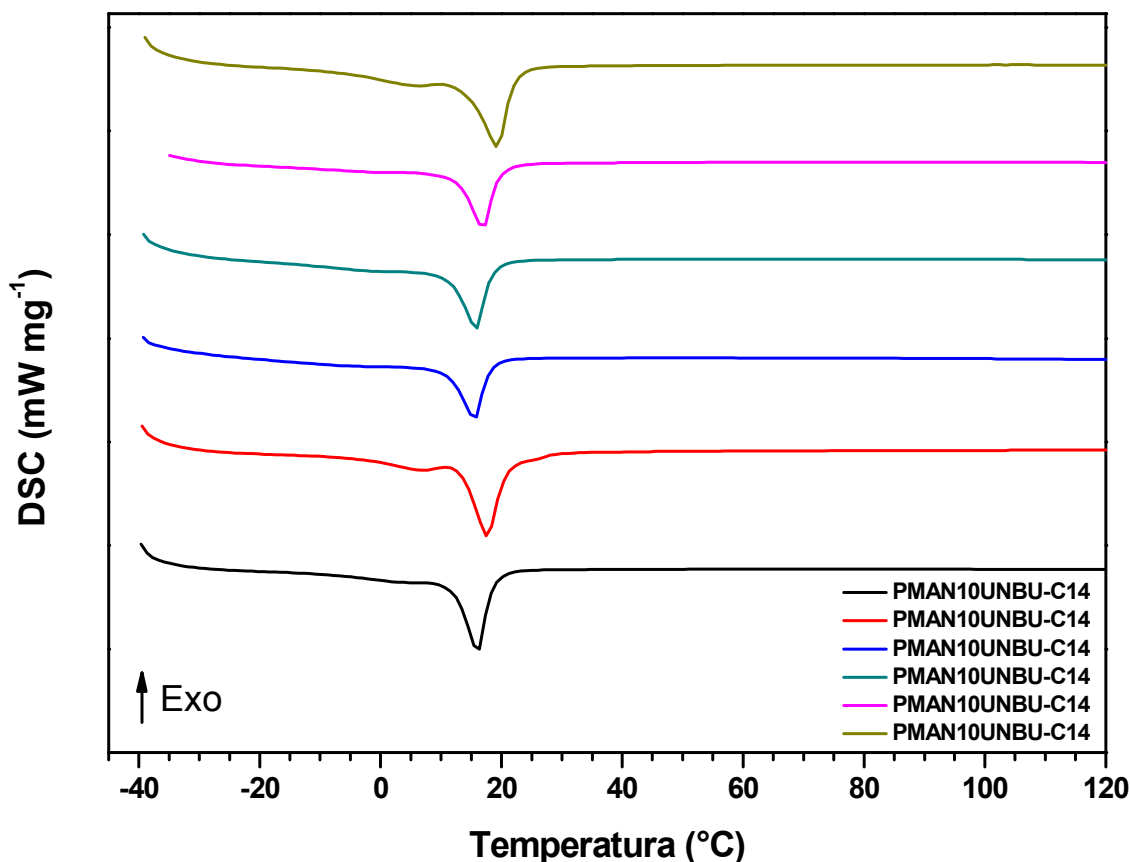
TABELA 12 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-DODECANOL

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PMAN10UNBU-C12	-19,7	-7,1	-18,9
PMAN10UNOC-C12	-24,2	2,2	-11,2
PMAN10UNDD-C12	-24,9	-6,9	-18,6
PMAN10UNTD-C12	-25,9	-8,9	-20,1
PMAN10UNHD-C12	-23,1	-5,9	-18,3
PMAN10UNOD-C12	-20,9	-0,1	-12,5

As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol (TABELA 12) foram bastante próxima entre elas, independente do 10-undecenoato de alquila presente no copolímero, variando em torno de -23 °C, ficando muito próxima à temperatura mínima da programação de resfriamento do equipamento (-40 °C). Também vale destacar que as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização são influenciadas pela massa molar dos copolímeros e o grau de esterificação. As temperaturas de fusão cristalina variaram de -8,9 até 2,2 °C e as temperaturas de cristalização variaram de -20,1 até -11,2 °C nos copolímeros esterificados.

Os resultados referentes às análises de DSC dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificado com 1-tetradecanol estão na FIGURA 55.

FIGURA 55 - CURVAS DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATO DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-TETRACANOL



Para as amostras dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de alquila esterificados com 1-tetradecanol, foi realizada a programação com um primeiro aquecimento para a remoção da história térmica dos copolímeros até a temperatura de 100 °C, com resfriamento até -40 °C, e então, o segundo de aquecimento até 120 °C.

Com relação à cristalinidade, a análise de DSC indicou que os todos os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol apresentaram comportamento semelhante ao dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol, que são semicristalinos, apresentando as temperaturas de transição vítrea, fusão cristalina e de cristalização (TABELA 13).

TABELA 13 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTEA (T_g), FUSÃO CRISTALINA (T_m) E DE CRISTALIZAÇÃO (T_c) DETERMINADAS POR DSC DOS COPOLÍMEROS DE ANIDRIDO MALEICO E 10-UNDECENOATOS DE ALQUILA ESTERIFICADOS COM 1-TETRADECANOL

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
PMAN10UNBU-C14	0,8	16,7	4,3
PMAN10UNOC-C14	3,5	17,7	5,6
PMAN10UNDD-C14	-13,4	15,5	3,0
PMAN10UNTD-C14	-3,6	15,8	2,9
PMAN10UNHD-C14	-3,0	17,2	3,8
PMAN10UNOD-C14	0,2	19,5	6,5

A introdução de um grupo alcóxido contendo quatorze átomos de carbono nas unidades de anidrido maleico, foi responsável pelo aparecimento dos eventos de temperatura de fusão cristalina e de cristalização nas curvas de DSC dos produtos modificados.

As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol foram um pouco acima dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol, independente do 10-undecenoato de alquila presente no copolímero. As temperaturas de fusão cristalina e de cristalização também foram superiores às dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol.

Observa-se, então, que esses eventos são influenciados mais fortemente pela introdução de grupos alcóxido (acima de doze átomos de carbono) na unidade de anidrido maleico do que pelos grupos alifáticos da unidade de 10-undecenoato presente no copolímero.

4.6 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM BIODIESEL

O biodiesel metílico comercial B100, utilizado neste Trabalho, foi doado pela REPAR/PETROBRAS e o biodiesel metílico de canola, foi doado pela UNIGRAZ/AUSTRIA. O perfil de ácidos graxos presentes nessas amostras de biodiesel foi obtido por CG-FID. Os principais constituintes deste biodiesel estão na TABELA 14. Analisando o perfil de ácidos graxos do biodiesel metílico comercial, e utilizando o biodiesel metílico de soja como um comparativo, pode-se dizer que a matéria-prima utilizada na produção deste biodiesel fornecido pela PETROBRAS é composta de óleo de soja acrescida de gordura animal, por apresentar um teor de

ésteres metílicos saturados acima do normalmente observado em biodiesel metílico de soja.

TABELA 14 - COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS EM BODIESEL METÍLICO COMERCIAL, DE SOJA E DE CANOLA

Éster	Biodiesel metílico comercial (%)	Biodiesel metílico de soja (%)	Biodiesel metílico de canola (%)
C8:0	<0,1	n.d.	n.d.
C10:0	<0,1	n.d.	<0,1
C12:0	<0,1	n.d.	<0,1
C14:0	0,6	<0,1	<0,1
C16:0	13,9	10,0	4,5
C16:1	0,9	<0,1	0,2
C18:0	6,5	3,6	1,8
C18:1	26,0	22,2	63,0
C18:2	44,4	54,8	19,0
C18:3	5,6	7,5	9,1
C20:0	0,3	0,3	0,6
C20:1	0,3	0,3	1,1
C20:2	0,1	<0,1	0,1
C22:0	<0,1	0,4	0,2
C22:1	n.d.	0,2	<0,1
C24:0	n.d.	n.d.	<0,1
C24:1	n.d.	n.d.	<0,1
Teor de éster	98,7	99,3	99,6

n.d. - não determinado

4.7 DESEMPENHO DOS ADITIVOS SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ E O PONTO DE NÉVOA.

Para a avaliação do potencial do aditivo com relação à sua capacidade como melhoradores de fluxo a frio, o desempenho dos aditivos sintetizados precisam ser avaliado sobre amostras de B100 obtidos a partir de matérias-primas puras e também sobre misturas biodiesel com óleo diesel S10 (B20 - 20% biodiesel e 80% diesel) e (B10 - 10% biodiesel e 90% diesel).

Em estudos de desempenho dos aditivos sintetizados, foram avaliadas as propriedades de fluxo a frio do biodiesel metílico comercial, que foi classificado nesse Trabalho, como uma amostra representante de um biodiesel obtido a partir da mistura de matérias-primas (vegetal e animal) e a composição dos ácidos graxos foi obtida por CG-FID.

Na TABELA 15 constam os valores médios (de duplicata) do ponto de névoa e do ponto de fluidez da amostra do biodiesel metílico comercial PETROBRAS (B100) pura e também sobre misturas biodiesel com óleo diesel S10 (B20 - 20% biodiesel e 80% diesel) e (B10 - 10% biodiesel e 90% diesel) sem aditivo e aditivado na concentração de 1000 ppm.

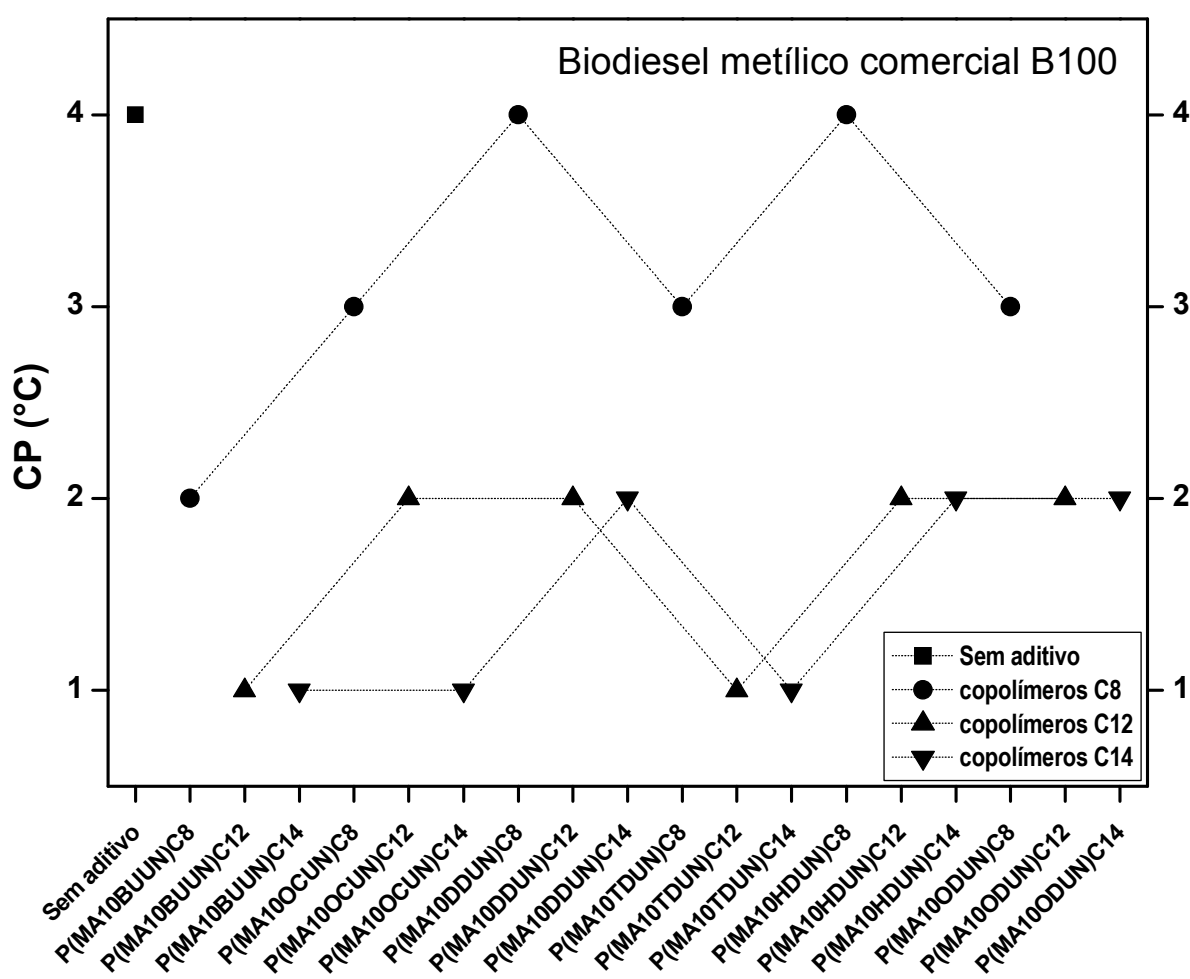
TABELA 15 - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BODIESEL METÍLICO COMERCIAL PARA B100, B20 E B10

Biodiesel metílico comercial	B100		B20		B10	
	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a
Sem aditivo	4	4	-10	-11	-12	-12
PMAN10UNUB-C8	2	2	-11	-11	-12	-13
PMAN10UNUB-C12	1	0	-11	-16	-13	-30
PMAN10UNUB-C14	1	-1	-12	-13	-15	-16
PMAN10UNOC-C8	3	3	-10	-10	-12	-13
PMAN10UNOC-C12	2	2	-14	-15	-14	-17
PMAN10UNOC-C14	1	1	-12	-13	-15	-16
PMAN10UNDD-C8	4	4	-11	-11	-12	-13
PMAN10UNDD-C12	2	2	-12	-22	-13	-29
PMAN10UNDD-C14	2	1	-12	-13	-15	-18
PMAN10UNTD-C8	3	3	-10	-10	-13	-13
PMAN10UNTD-C12	1	1	-11	-16	-13	-24
PMAN10UNTD-C14	1	0	-13	-13	-15	-19
PMAN10UNHD-C8	4	3	-10	-10	-12	-13
PMAN10UNHD-C12	2	1	-11	-12	-14	-20
PMAN10UNHD-C14	2	1	-12	-13	-15	-17
PMAN10UNOD-C8	3	3	-12	-11	-13	-13
PMAN10UNOD-C12	2	2	-12	-12	-14	-17
PMAN10UNOD-C14	2	1	-12	-12	-15	-15

(a) Valores ± 1 °C

Na FIGURA 56 a determinação dos pontos de névoa da amostra de biodiesel metílico comercial (B100). Os aditivos não se mostraram eficientes para a amostra de biodiesel metílico comercial (B100), na concentração investigada, uma vez que a maior redução do ponto de fluidez foi de 3 °C, reduzindo o ponto de névoa de 4 °C na amostra sem aditivo para 1 °C com os aditivos PMAN10UNBU-C12, PMAN10UNBU-C14, PMAN10UNOC-C14, PMAN10UNTD-C12 e PMAN10UNTD-C14.

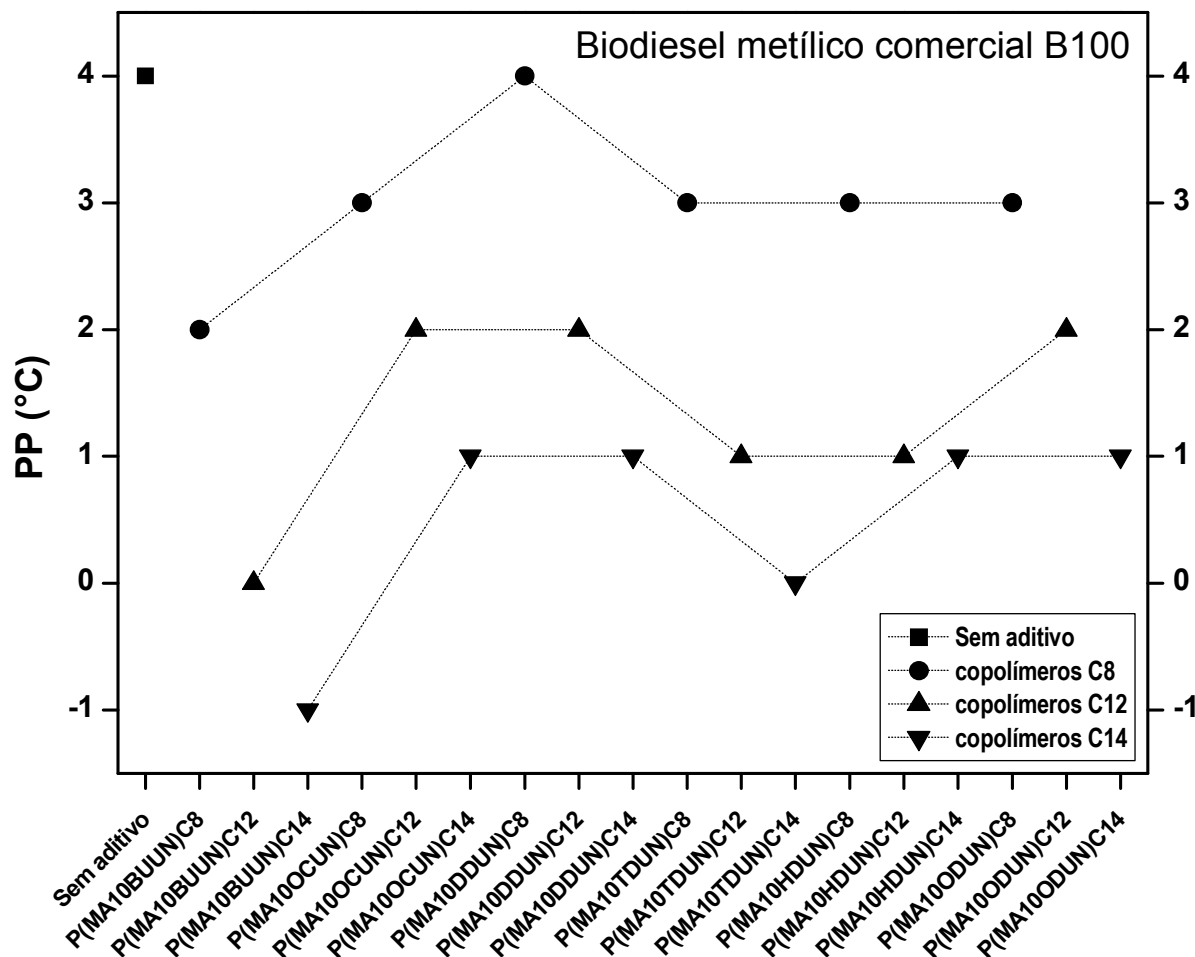
FIGURA 56 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO COMERCIAL (B100 - PETROBRAS), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Também vale destacar que os aditivos que apresentaram melhores resultados na redução do ponto de névoa nesta amostra, foram os copolímeros esterificados com 1-tetradecanol, 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem decrescente.

Na FIGURA 57 constam os valores determinados dos pontos de fluidez da amostra do biodiesel metílico comercial (B100) sem aditivo e aditivado.

FIGURA 57 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÍLICO COMERCIAL (B100 - PETROBRAS), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO

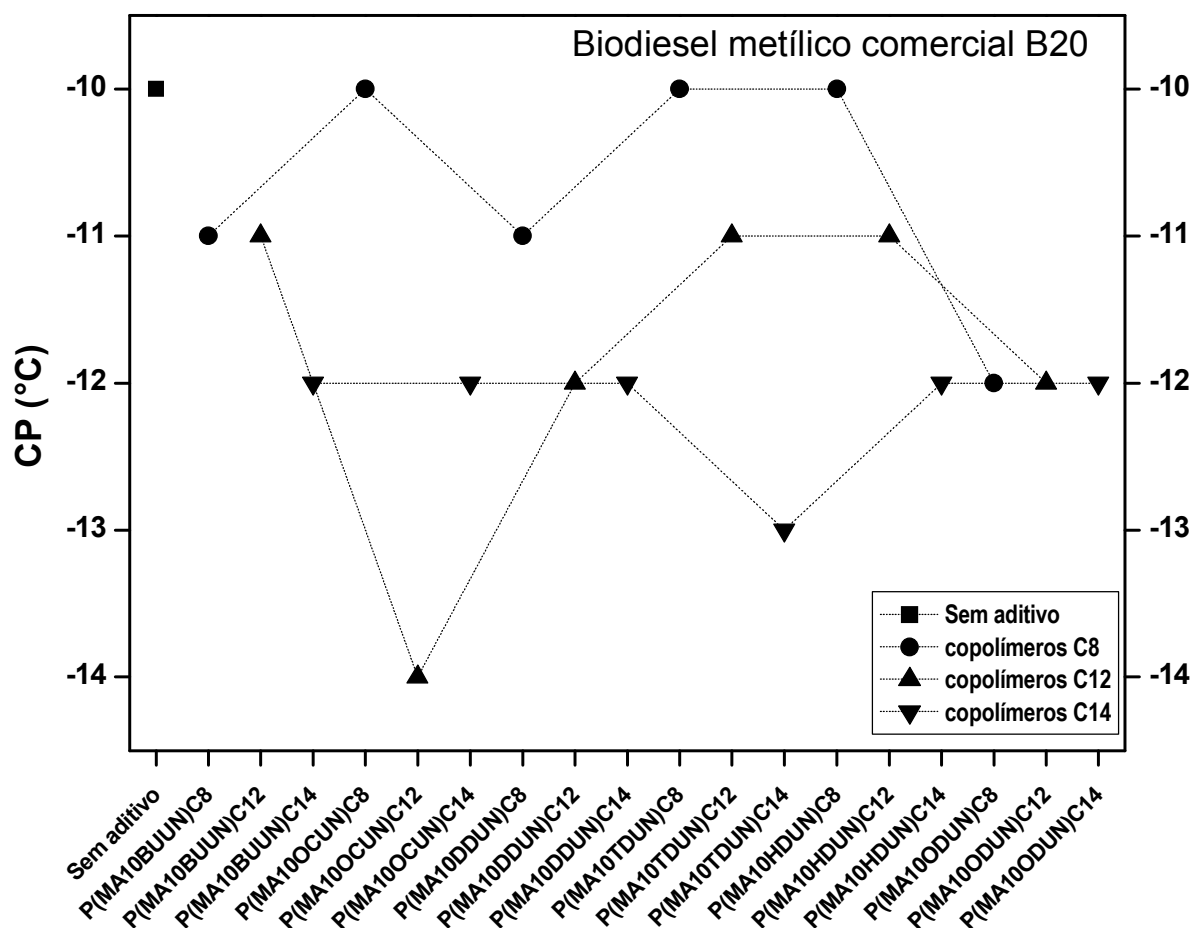


O mesmo comportamento foi observado na redução do ponto de fluidez do biodiesel metílico comercial (B100). A redução foi de 5 °C no ponto de fluidez com a utilização do aditivo PMAN10UNBU-C14.

Os aditivos que apresentaram melhores resultados na redução do ponto de névoa nesta amostra foram os copolímeros esterificados com 1-tetradecanol, 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem decrescente.

Na FIGURA 58 constam os valores dos pontos de névoa da amostra da mistura de biodiesel metílico comercial PETROBRAS B20 (20% biodiesel e 80% petrodiesel) sem aditivo e aditivado.

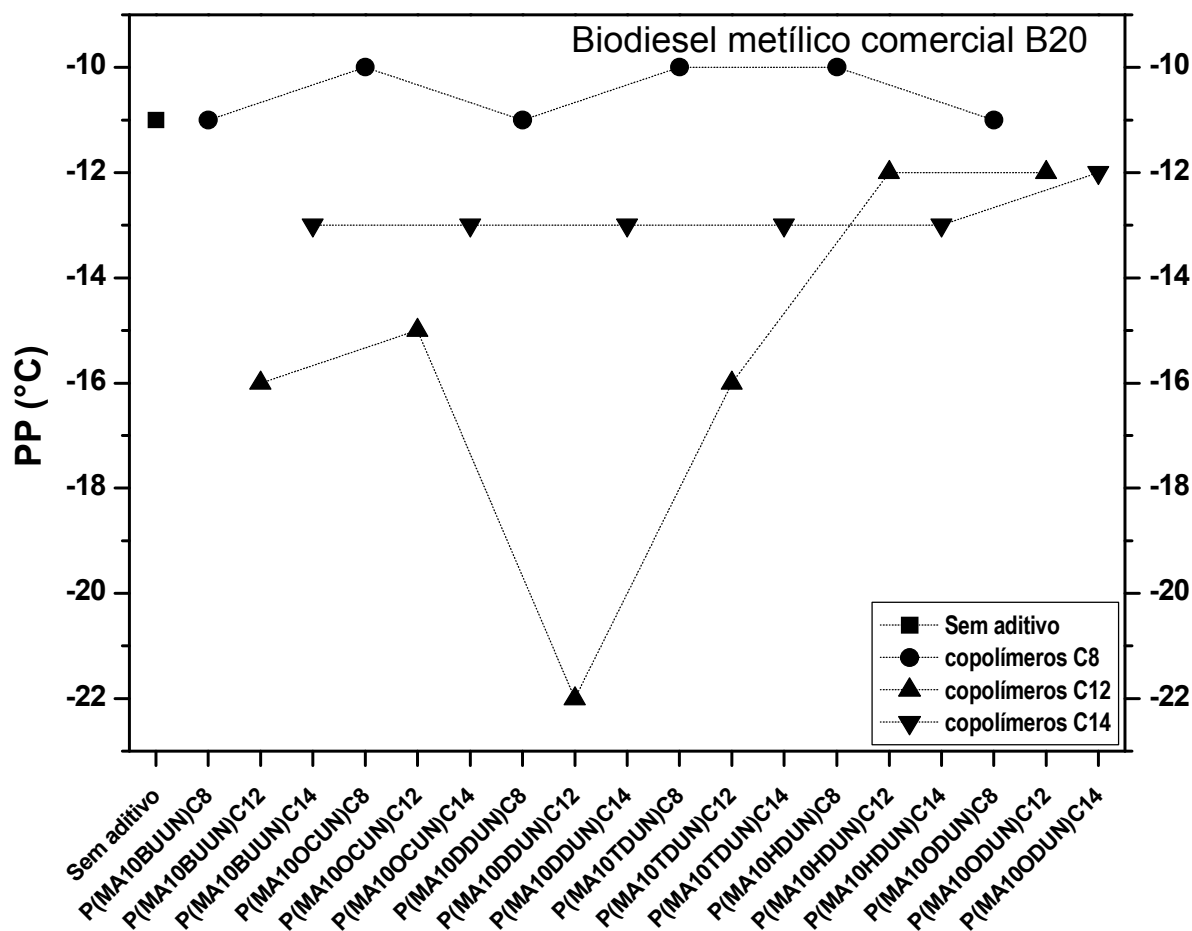
FIGURA 58 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÍLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na mistura de biodiesel metílico comercial (B20) a redução do ponto de névoa do biodiesel metílico comercial (B20) também foi pouco eficiente, de -10°C na amostra sem aditivo para -14°C utilizando do aditivo PMAN10UNOC-C12. Os aditivos que apresentaram melhores resultados na redução do ponto de névoa nesta amostra foram os copolímeros esterificados com 1-tetradecanol, 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem.

Na determinação do ponto de fluidez da amostra da mistura biodiesel metílico comercial (B20) (FIGURA 59) vale destacar o aditivo PMAN10UNDD-C12, com a redução de 11 °C, que promoveu uma redução no ponto de fluidez de -22 °C para essa mistura.

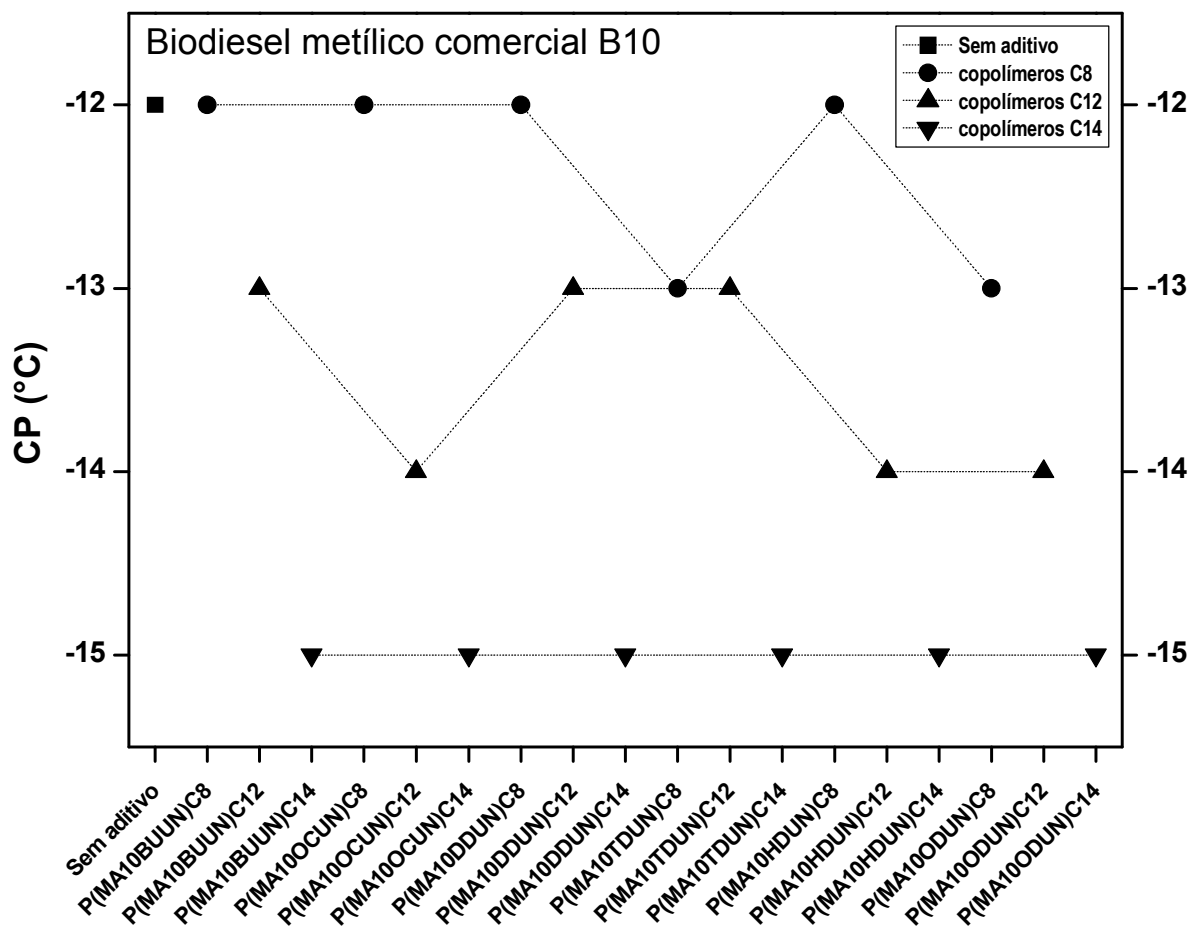
FIGURA 59 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÍLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol indicaram pouca eficiência, como ocorreram em amostras da mistura de biodiesel metílico comercial B20 com a redução de 2 °C no ponto de fluidez. Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol, independente do tamanho do 10-undecenoato utilizado no copolímero, não apresentaram nenhuma ação na redução do ponto de fluidez, em alguns casos, o resultado foi pior que o da amostra não aditivada.

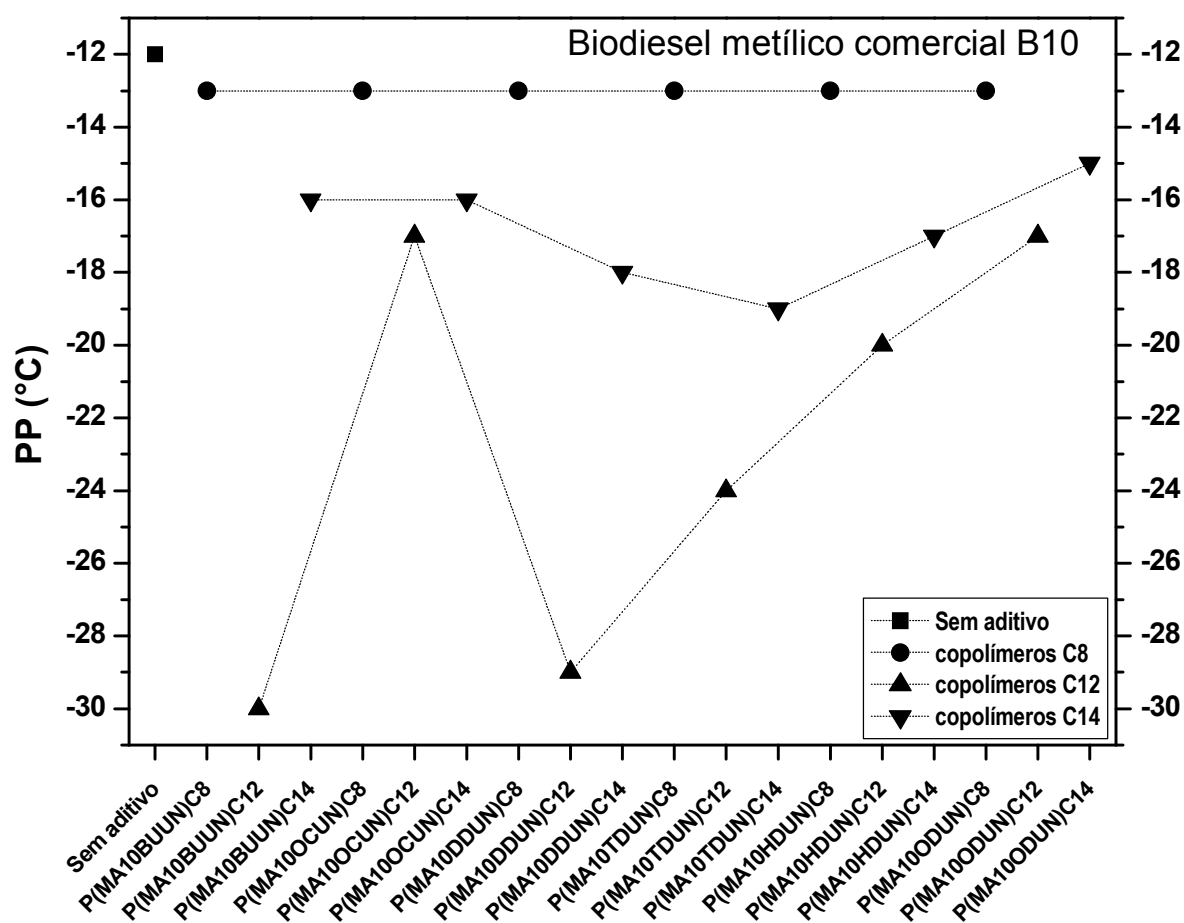
Os aditivos sintetizados apresentaram baixa eficiência sobre o ponto de névoa da amostra da mistura biodiesel metílico comercial PETROBRAS B10 (10% biodiesel e 90% petrodiesel) (FIGURA 60). A redução foi de 3 °C no ponto de névoa com a utilização de copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol, independente do tamanho do 10-undecenoato utilizado na copolimerização. Os aditivos apresentaram comportamento semelhante em resultados na redução do ponto de névoa de amostras de biodiesel metílico comercial B100 e B20. Nesta amostra, a eficiência na redução do ponto de névoa foi com copolímeros esterificados com 1-tetradecanol, 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem.

FIGURA 60 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÍLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



A mistura do biodiesel metílico comercial (B10) com o óleo diesel, a utilização dos aditivos PMAN10BUUN-C12 e PMAN10DDUN-C12 promoveu a redução do ponto de fluidez de -12°C para -29 e -30°C respectivamente (FIGURA 61). Em todos os casos os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol foram os mais eficientes. A redução do ponto de fluidez da mistura (B10), na presença de todos os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol foi pouco eficaz, independente do tamanho do 10-undecenoato no copolímero, com a redução de apenas 1°C no ponto de fluidez. Os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol testados mostraram uma baixa eficácia, com um comportamento diferente em amostras de biodiesel metílico comercial B100 e B20. O ponto de fluidez foi de -19°C para PMAN10UNTD-C14.

FIGURA 61 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÍLICO COMERCIAL (PETROBRAS) MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na TABELA 16 constam os valores médios (de duplicata) do ponto de névoa e do ponto de fluidez da amostra do biodiesel metílico de canola (B100) pura e também sobre misturas biodiesel com óleo diesel S10 (B20 - 20% biodiesel e 80% diesel) e (B10 - 10% biodiesel e 90% diesel) sem aditivo e aditivado na concentração de 1000 ppm.

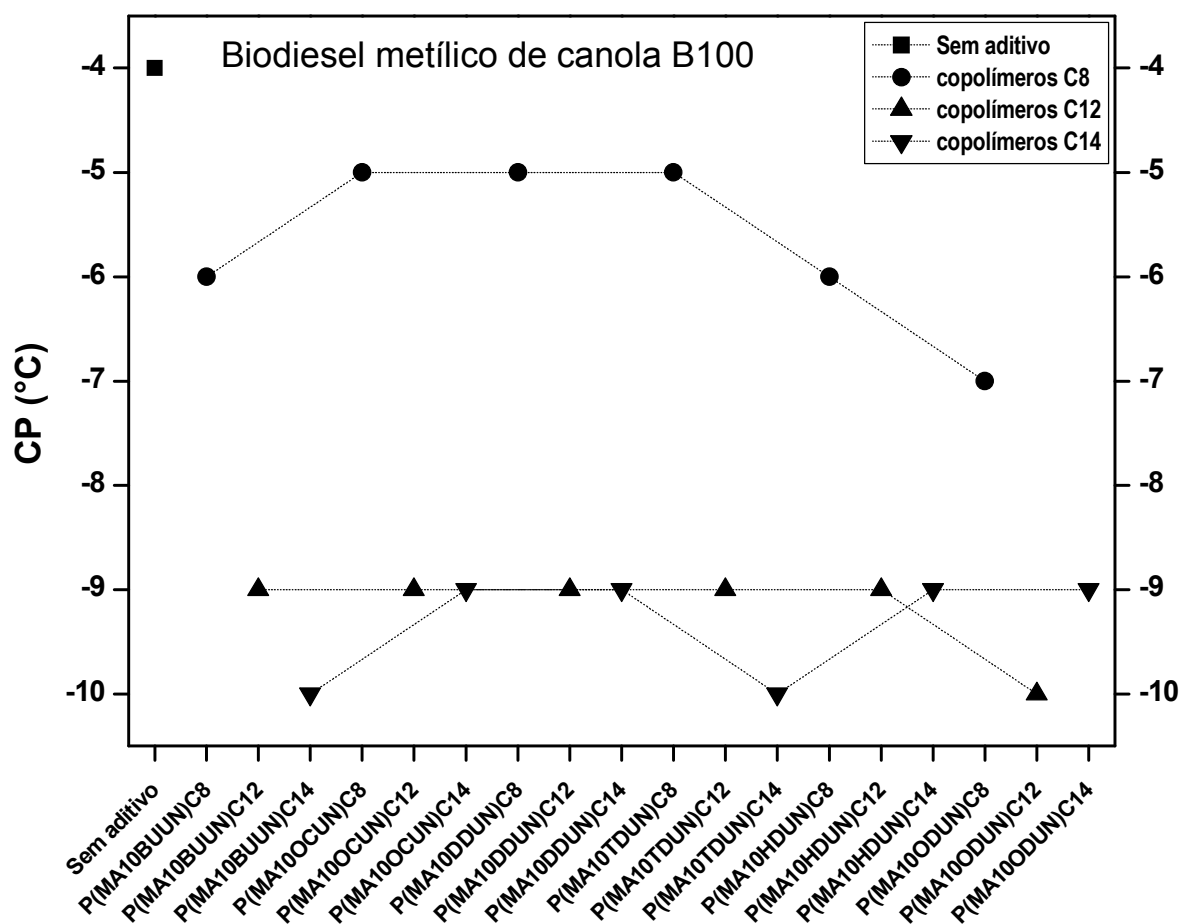
TABELA 16 - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BODIESEL METÍLICO DE CANOLA PARA B100, B20 E B10

Biodiesel metílico de canola	B100		B20		B10	
	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a
Sem aditivo	-4	-10	-12	-14	-6	-14
PMAN10UNUB-C8	-6	-14	-13	-15	-5	-16
PMAN10UNUB-C12	-9	-16	-13	-36	-5	-35
PMAN10UNUB-C14	-10	-12	-18	-21	-5	-22
PMAN10UNOC-C8	-5	-10	-12	-20	-5	-15
PMAN10UNOC-C12	-9	-15	-15	-20	-6	-22
PMAN10UNOC-C14	-9	-11	-16	-20	-6	-21
PMAN10UNDD-C8	-5	-11	-12	-15	-6	-15
PMAN10UNDD-C12	-9	-16	-14	-32	-15	-34
PMAN10UNDD-C14	-9	-13	-16	-22	-7	-24
PMAN10UNTD-C8	-5	-12	-13	-15	-7	-15
PMAN10UNTD-C12	-9	-16	-14	-30	-14	-32
PMAN10UNTD-C14	-10	-14	-16	-23	-7	-24
PMAN10UNHD-C8	-6	-12	-13	-15	-13	-15
PMAN10UNHD-C12	-9	-16	-14	-24	-15	-27
PMAN10UNHD-C14	-9	-11	-16	-21	-6	-22
PMAN10UNOD-C8	-7	-6	-13	-14	-15	-15
PMAN10UNOD-C12	-10	-17	-16	-22	-11	-21
PMAN10UNOD-C14	-9	-10	-16	-19	-14	-21

(a) Valores ± 1 °C

Na amostra de biodiesel metílico de canola (B100), a adição dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol e 1-tetradecanol promoveu a redução do ponto de névoa de 6 °C, independente do tamanho do 10-undecenoato no copolímero. Considerando as informações encontradas na literatura, este é um excelente resultado, uma vez que foi obtido com o uso de apenas 1000 ppm de aditivo e por se tratar de uma amostra de biodiesel puro (B100) (FIGURA 62). Os copolímeros esterificados com 1-octanol apresentaram pouca atividade.

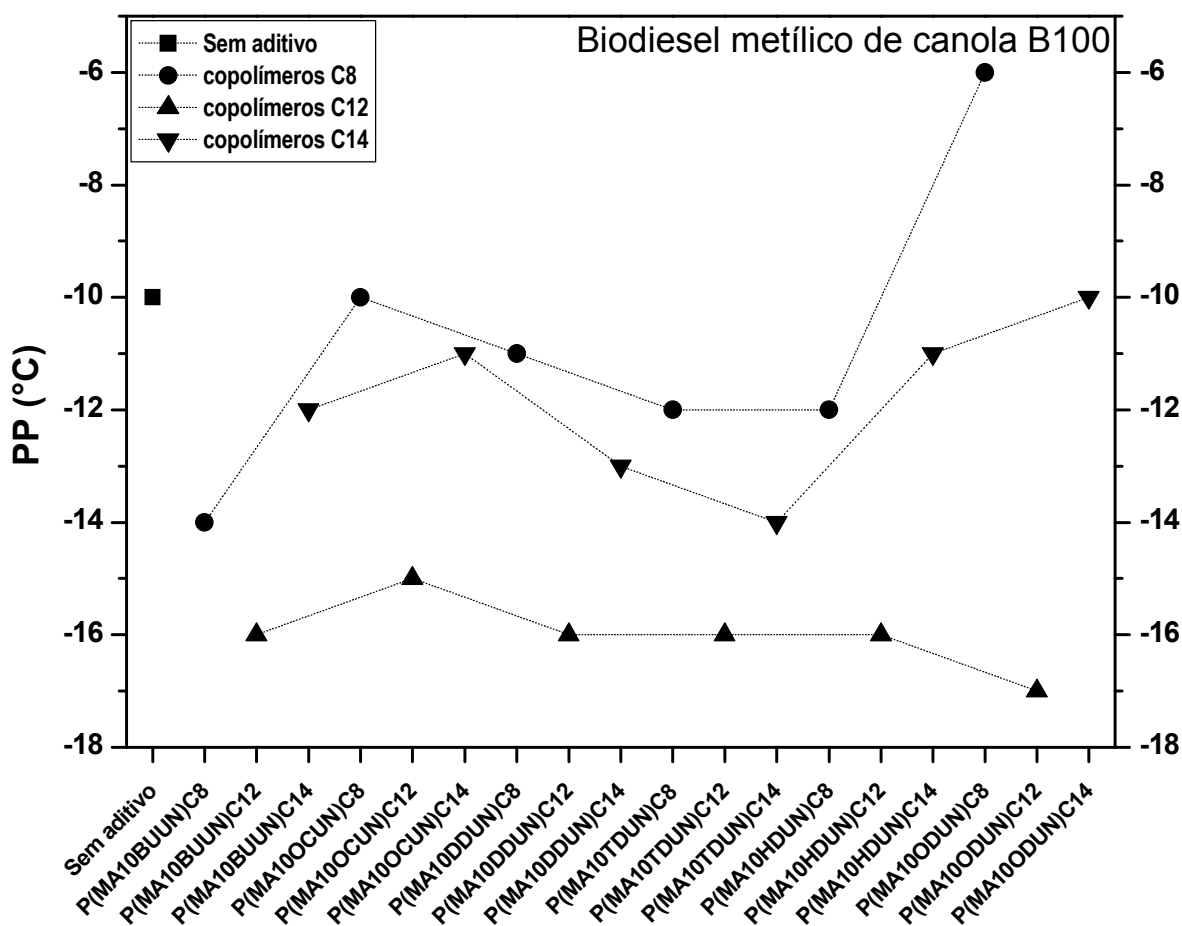
FIGURA 62 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Os aditivos sintetizados se mostraram mais eficientes no ponto de névoa e fluidez do biodiesel metílico de canola (B100) que em amostra aditivadas em biodiesel metílico comercial (B100). Os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol foram os mais eficazes, independente do tamanho do 10-undecenoato utilizado na copolimerização, destacando-se o aditivo PMAN10UNOD-C12, que promoveu uma redução do ponto de fluidez de -10°C para -17°C , com apenas 1000 ppm do aditivo

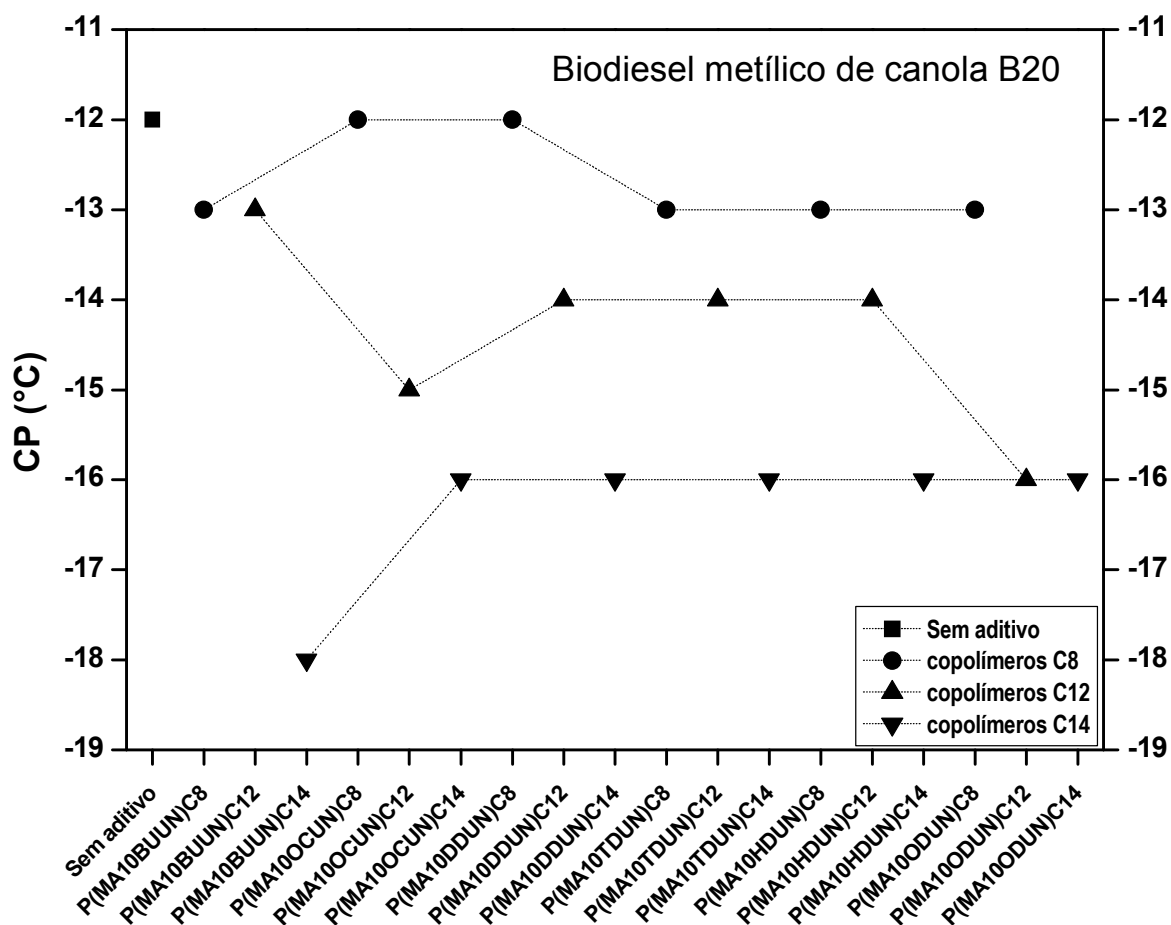
Os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol e 1-octanol testados neste combustível mostraram uma baixa eficácia como redutores de ponto de fluidez (FIGURA 63).

FIGURA 63 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



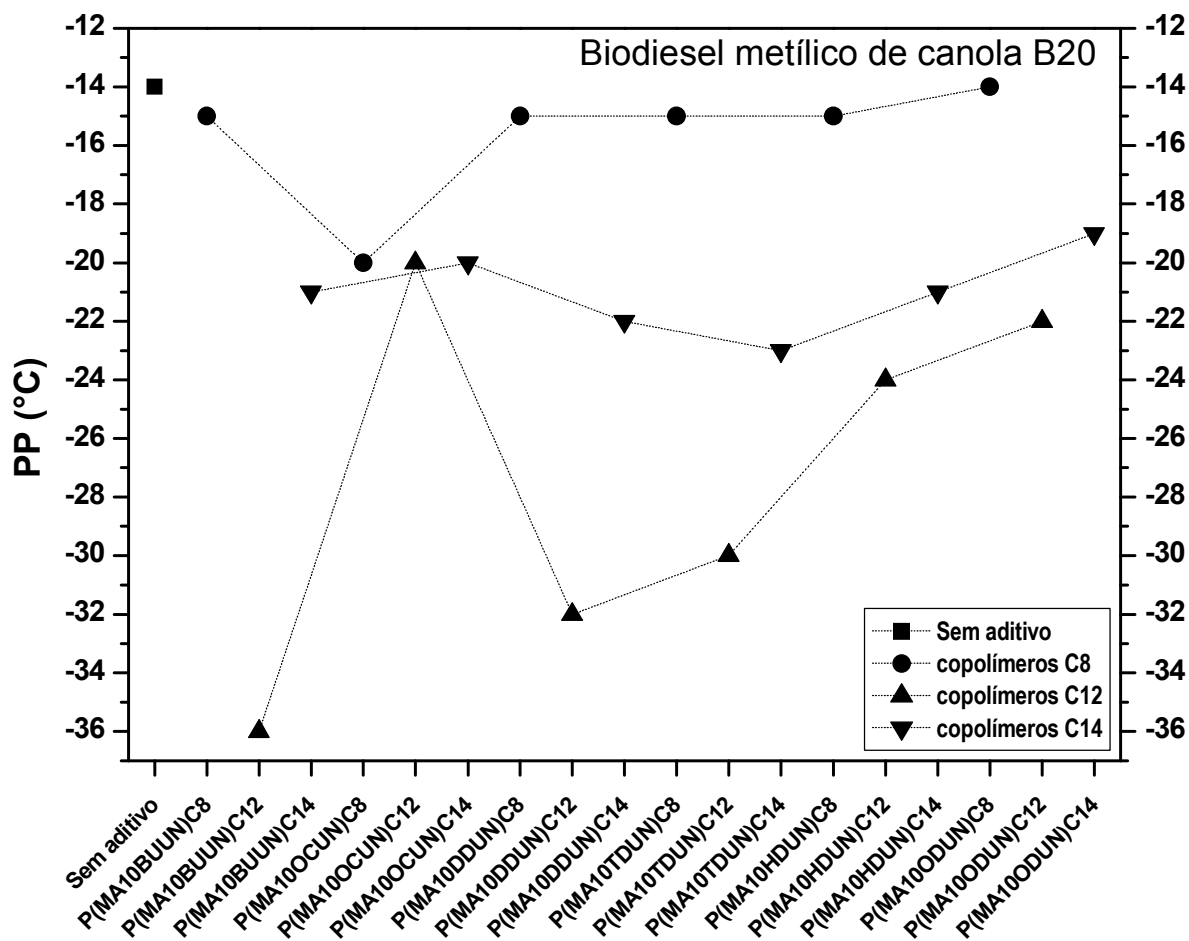
Na FIGURA 64, a utilização dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol apresentaram ótimos resultados na redução do ponto de névoa da mistura (B20) de biodiesel metílico de canola. O ponto de névoa de -12°C para amostra sem aditivo e -18°C no com a utilização do aditivo PMAN10UNBU-C14. Nesta mistura, os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol apresentaram resultados mais eficientes que os copolímeros esterificados com 1-octanol, que apresentaram pouca atividade.

FIGURA 64 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



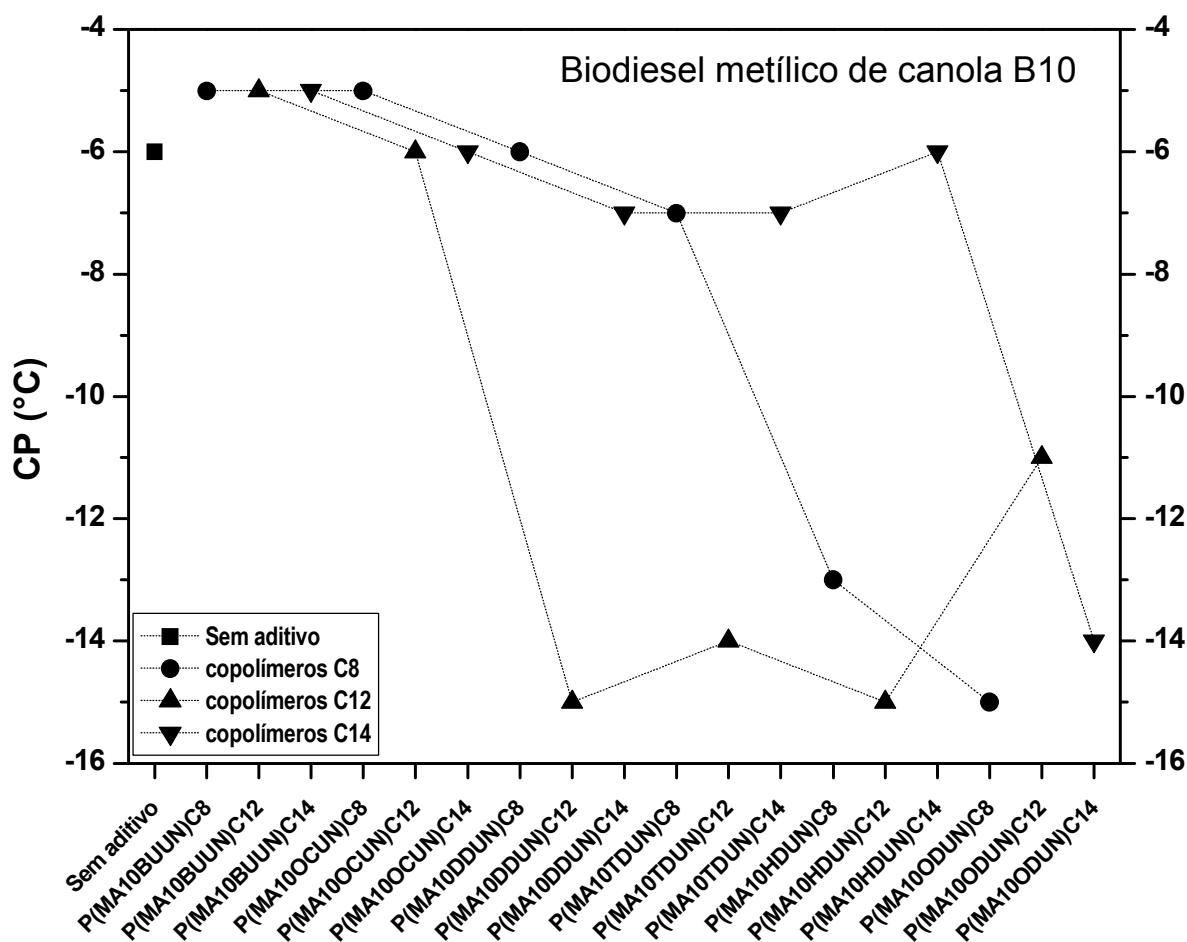
Excelentes resultados foram obtidos sobre a mistura (B20) de biodiesel metílico de canola. Vale destacar os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol, dentre eles, o PMAN10UNBU-C12, apresentando o ponto de fluidez de $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ para essa mistura, o que corresponde uma redução de $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta mistura, os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol apresentaram bons resultados, com uma redução de $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o aditivo PMAN10UNTD-C14. Os copolímeros esterificados com 1-octanol apresentaram pouca atividade, com a exceção do aditivo PMAN10UNOC-C8 reduzindo o ponto de fluidez para $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FIGURA 65).

FIGURA 65 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



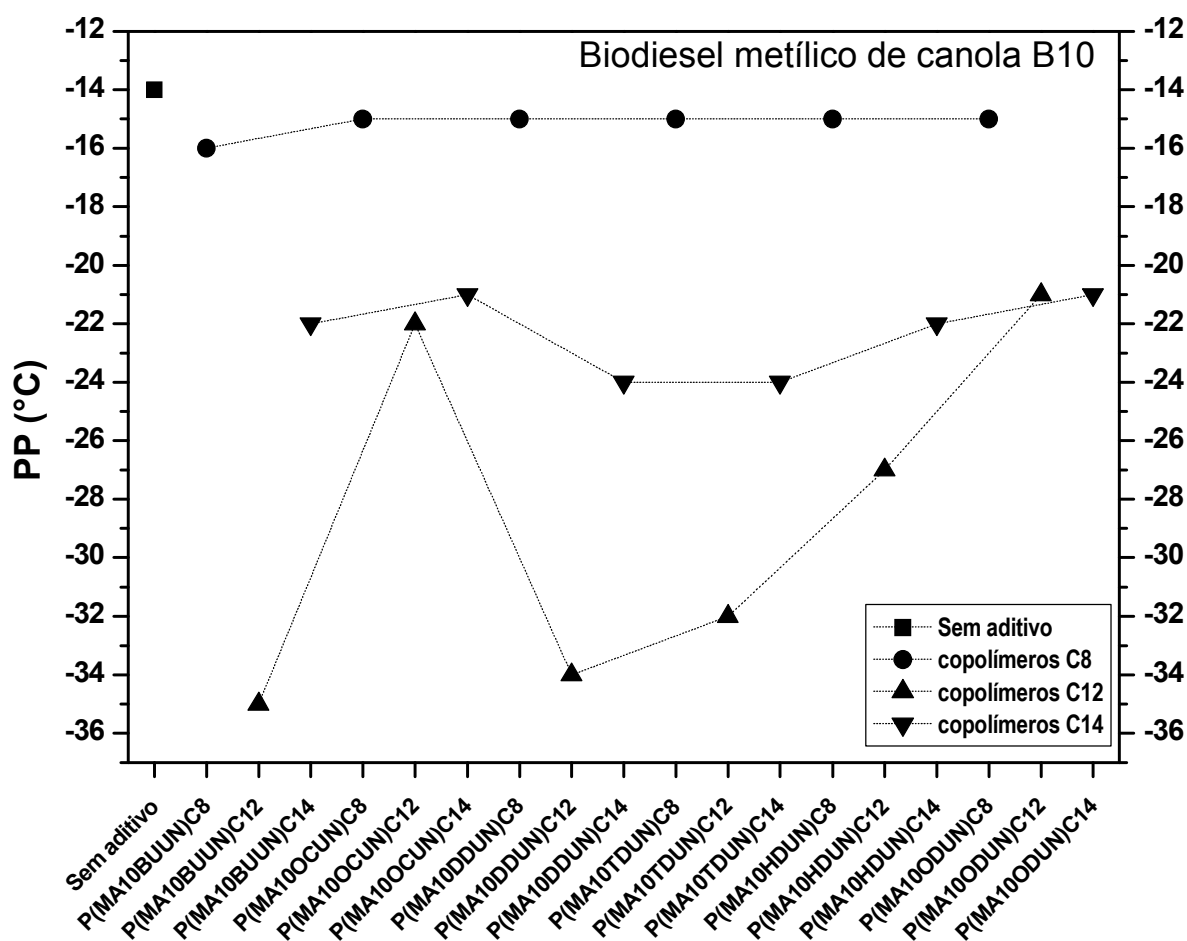
Na FIGURA 66, os copolímeros de anidrido maleico com 10-undecenoatos de cadeia mais curta, como o de butila e de octila, independente do álcool utilizado na esterificação, não apresentaram redução no ponto de névoa da mistura (B10) do biodiesel metílico de canola. Os melhores resultados foram com a utilização dos aditivos PMAN10UNDD-C12, PMAN10UNHD-C12 e PMAN10UNOD-C8, reduzindo em 9 °C de o ponto de névoa e os aditivos PMAN10UNTD-C12 e PMAN10UNOD-C14, reduzindo em 8 °C o ponto de névoa.

FIGURA 66 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na mistura (B10) de biodiesel metílico de canola o mesmo comportamento em (B100) e na mistura (B20) foi observado com a utilização dos aditivos de copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol. Dentre eles, vale destacar um excelente resultado com o aditivo PMAN10UNBU-C12, que apresentou um ponto de fluidez de -36°C para a mistura (B10) do biodiesel metílico de canola, o que corresponde a uma redução de 22°C . Os aditivos PMAN10UNDD-C12 e PMAN10UNTD-C12 também apresentaram excelentes resultados, reduzindo o ponto de névoa -34 e -32°C respectivamente. Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol apresentaram resultados razoáveis e os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol independente do 10-undecenoato no copolímero, não apresentaram eficiência na redução do ponto de fluidez (FIGURA 67).

FIGURA 67 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE CANOLA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na TABELA 17 constam os valores médios (de duplicata) do ponto de névoa e do ponto de fluidez da amostra do biodiesel metílico de soja (B100) pura e também sobre misturas biodiesel com óleo diesel S10 (B20 - 20% biodiesel e 80% diesel) e (B10 - 10% biodiesel e 90% diesel) sem aditivo e aditivado na concentração de 1000 ppm.

TABELA 17 - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CP) E FLUIDEZ (PP) DAS AMOSTRAS DE BODIESEL METÍLICO DE SOJA PARA B100, B20 E B10

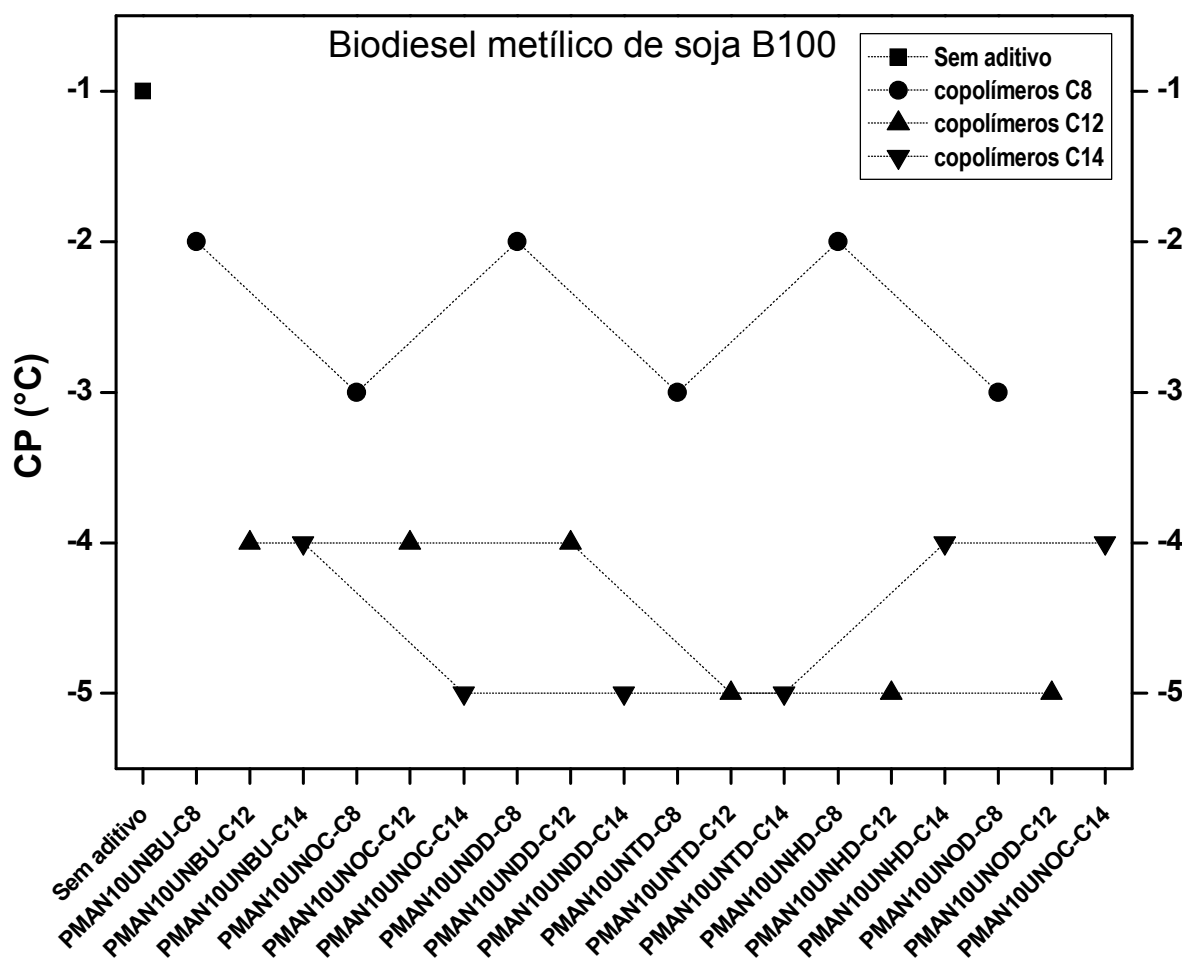
Biodiesel metílico de soja	B100		B20		B10	
	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a	CP (°C) ^a	PP (°C) ^a
Sem aditivo	-1	-1	-12	-13	-10	-11
PMAN10UNUB-C8	-2	-3	-12	-13	-13	-15
PMAN10UNUB-C12	-4	-4	-13	-24	-13	-32
PMAN10UNUB-C14	-4	-7	-14	-17	-16	-21
PMAN10UNOC-C8	-3	-3	-12	-12	-12	-14
PMAN10UNOC-C12	-4	-5	-13	-30	-14	< -35
PMAN10UNOC-C14	-5	-7	-14	-17	-16	-20
PMAN10UNDD-C8	-2	-3	-12	-12	-13	-14
PMAN10UNDD-C12	-4	-5	-13	-23	-14	-29
PMAN10UNDD-C14	-5	-7	-16	-21	-15	-18
PMAN10UNTD-C8	-3	-3	-12	-12	-13	-13
PMAN10UNTD-C12	-5	-4	-13	-21	-14	-26
PMAN10UNTD-C14	-5	-7	-15	-19	-16	-21
PMAN10UNHD-C8	-2	-3	-12	-13	-12	-14
PMAN10UNHD-C12	-5	-5	-14	-18	-15	-22
PMAN10UNHD-C14	-4	-4	-15	-15	-15	-17
PMAN10UNOD-C8	-3	-4	-12	-13	-13	-14
PMAN10UNOD-C12	-5	-6	-15	-18	-15	-19
PMAN10UNOD-C14	-4	-4	-15	-16	-16	-17

(a) Valores ± 1 °C

Na amostra de biodiesel metílico de soja (B100), a adição dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol e 1-tetradecanol promoveu a redução do ponto de névoa de 4 °C, independente do tamanho do 10-undecenoato no copolímero. Considerando as informações encontradas na literatura, este é um excelente resultado, uma vez que foi obtido com o uso de apenas 1000 ppm de aditivo e por se tratar de uma amostra de biodiesel puro (B100). Os copolímeros esterificados com 1-octanol apresentaram pouca atividade (FIGURA 68).

Também vale destacar que os aditivos que apresentaram melhores resultados, na redução do ponto de névoa nesta amostra foram os copolímeros esterificados com 1-tetradecanol, 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem.

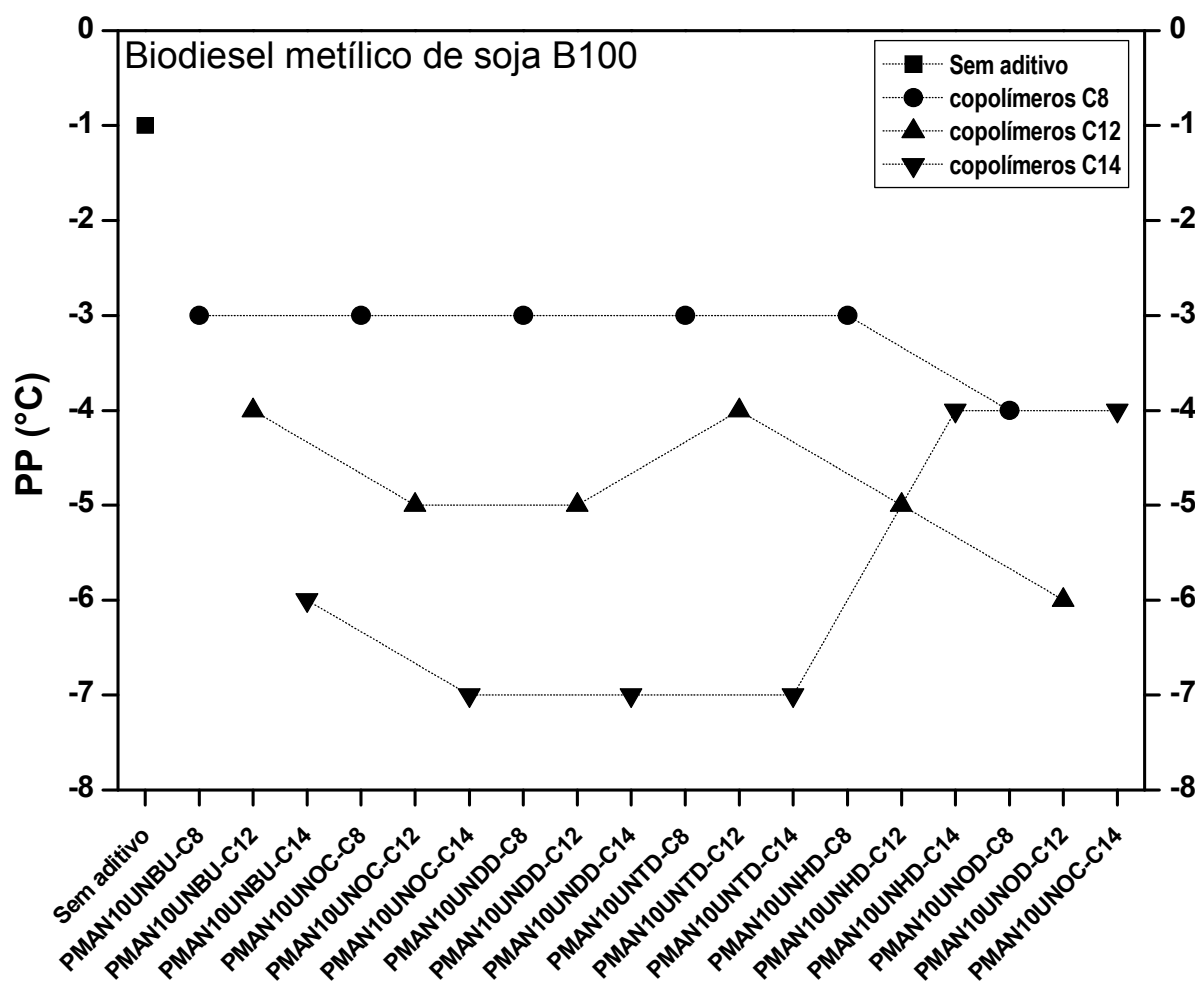
FIGURA 68 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Os aditivos sintetizados se mostraram mais eficientes no ponto de névoa e na fluidez do biodiesel metílico de soja (B100) do que em amostra aditivadas em biodiesel metílico comercial (B100). Os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol foram os mais eficazes, independente do tamanho do 10-undecenoato utilizado na copolimerização, destacando-se os aditivos PMAN10UNOC-C14, PMAN10UNDD-C14 e PMAN10UNTD-C14 reduzindo do ponto de fluidez de $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, com apenas 1000 ppm do aditivo

Os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol e 1-octanol testados neste combustível mostraram uma baixa eficácia como redutores de ponto de fluidez (FIGURA 69). O mesmo comportamento foi observado na redução do ponto de fluidez do biodiesel metílico comercial (B100).

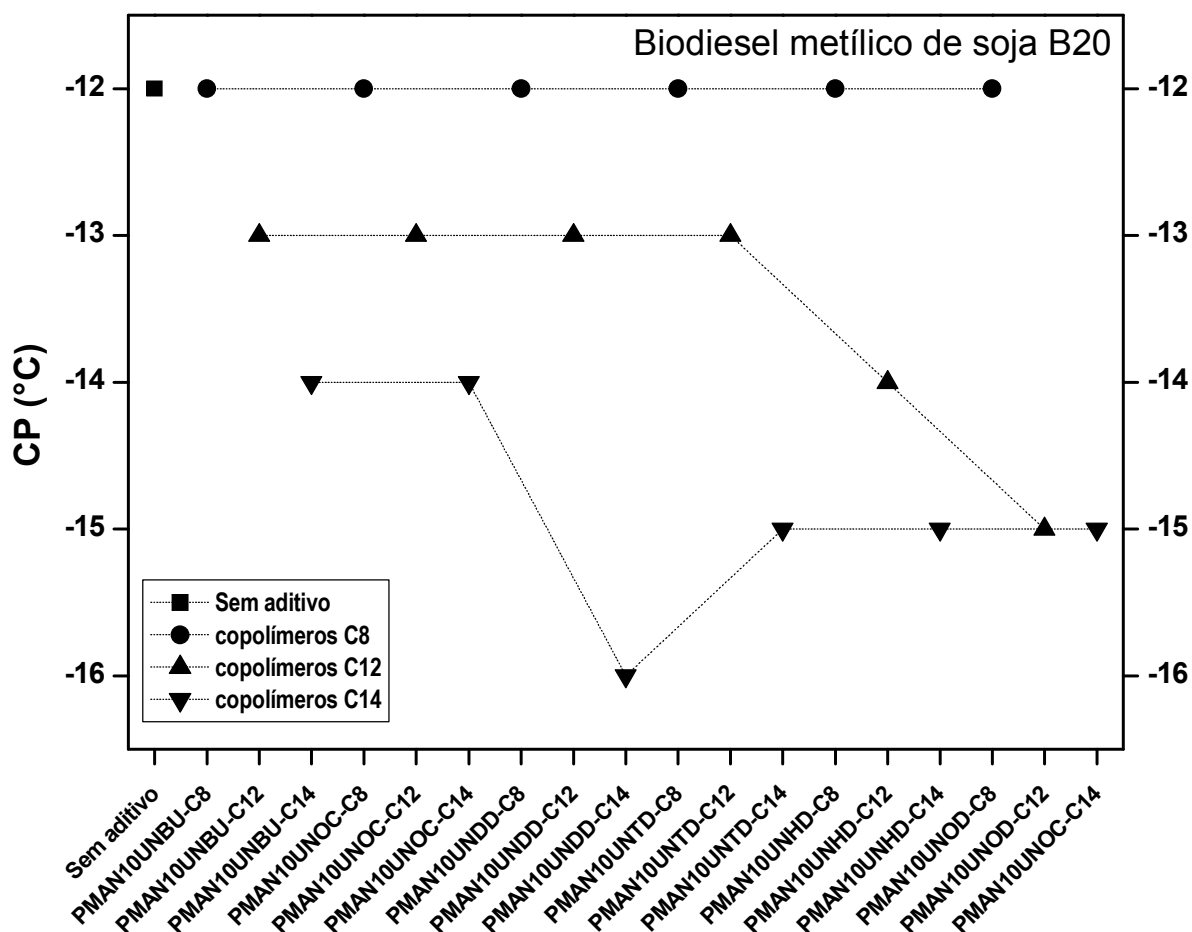
FIGURA 69 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA (B100), NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na FIGURA 70, a utilização dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol apresentaram bons resultados na redução do ponto de névoa da mistura (B20) de biodiesel metílico de soja.

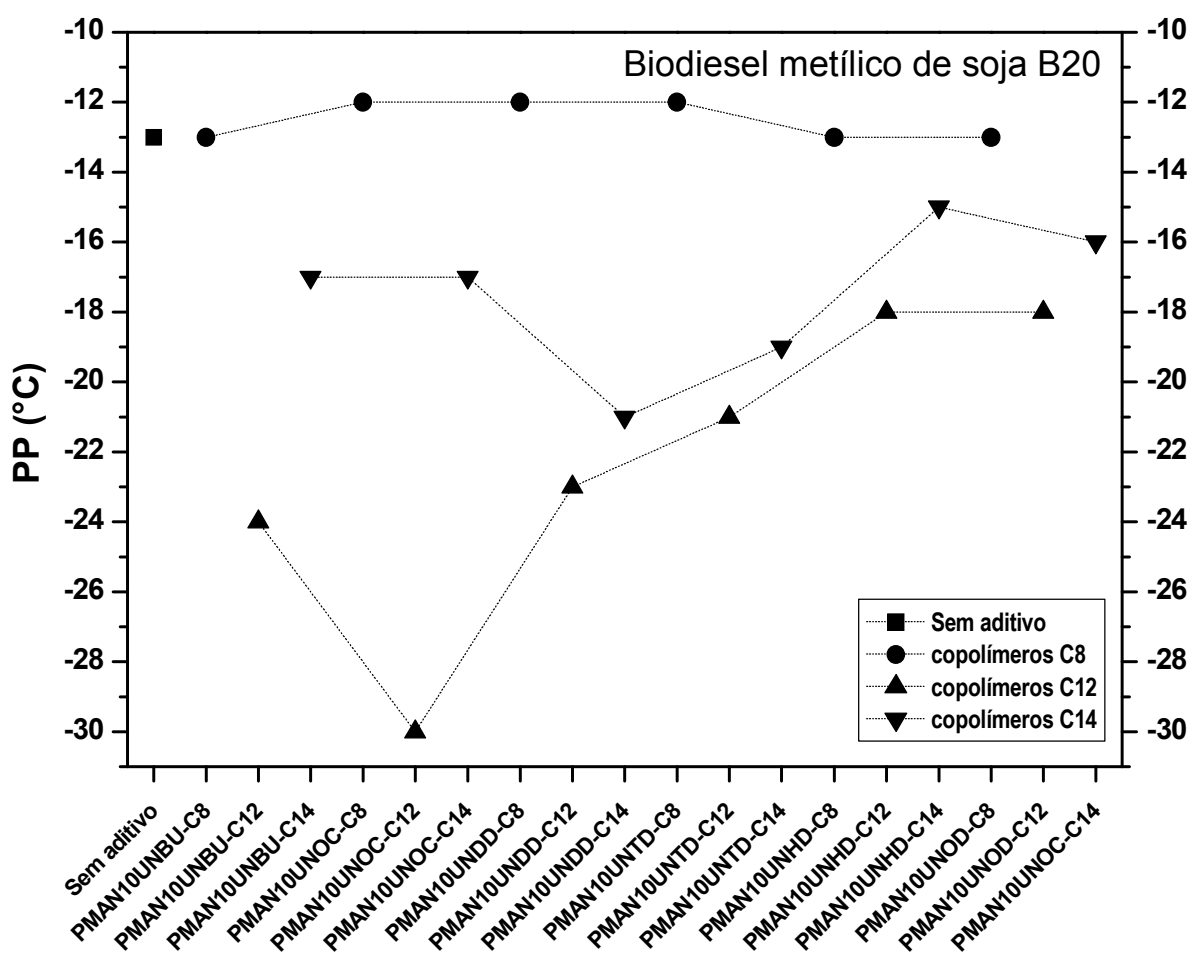
O ponto de névoa de -12°C para amostra sem aditivo e -16°C no com a utilização do aditivo PMAN10UNDD-C14. Nesta mistura, os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol apresentaram resultados mais eficientes que os copolímeros esterificados com 1-octanol, que apresentaram pouca atividade.

FIGURA 70 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



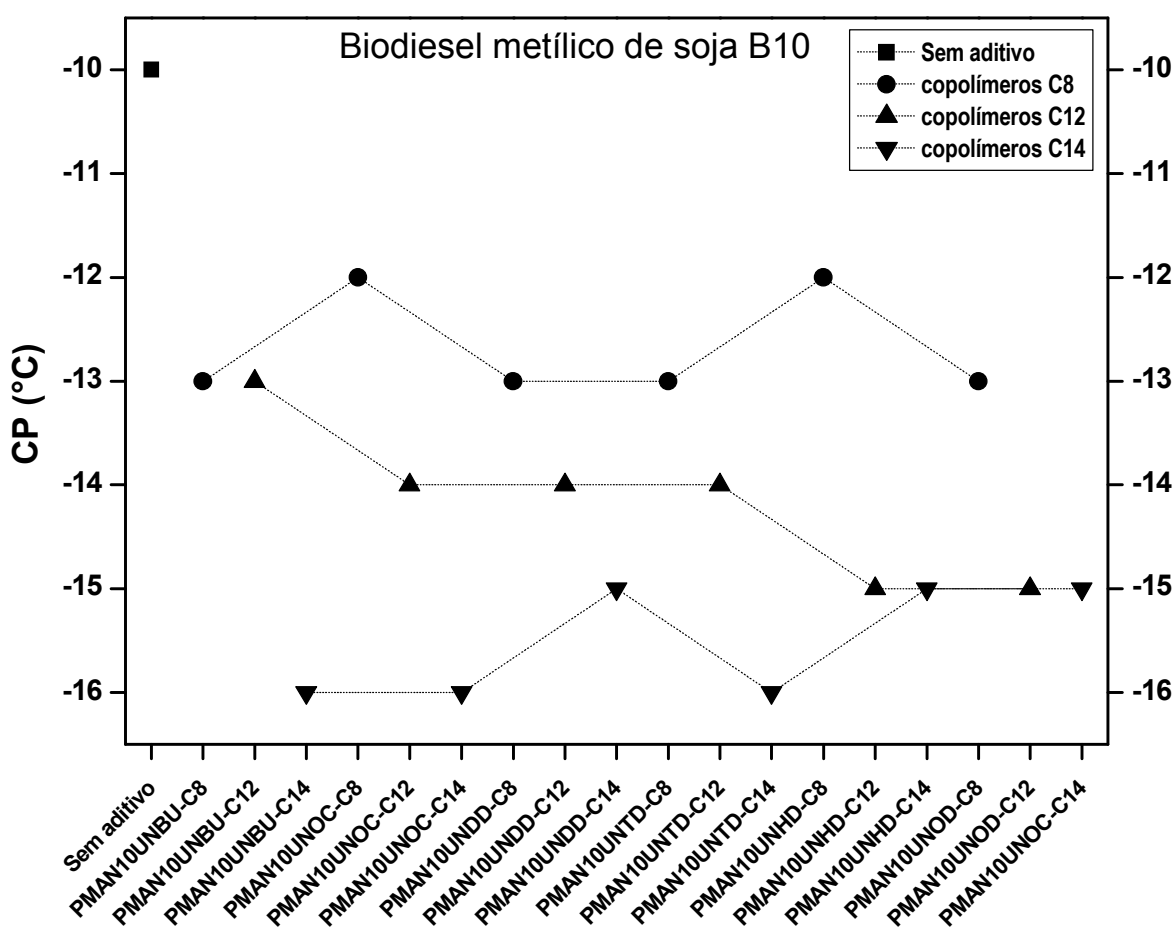
Excelentes resultados foram obtidos sobre a mistura (B20) de biodiesel metílico de soja. Vale destacar os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol, dentre eles, o PMAN10UNOC-C12 com o ponto de fluidez de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para essa mistura, o que corresponde uma redução de $17\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta mistura, os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol apresentaram bons resultados, com uma redução de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o aditivo PMAN10UNDD-C14. Os copolímeros esterificados com 1-octanol apresentaram nenhuma atividade (FIGURA 71).

FIGURA 71 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BIODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B20, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



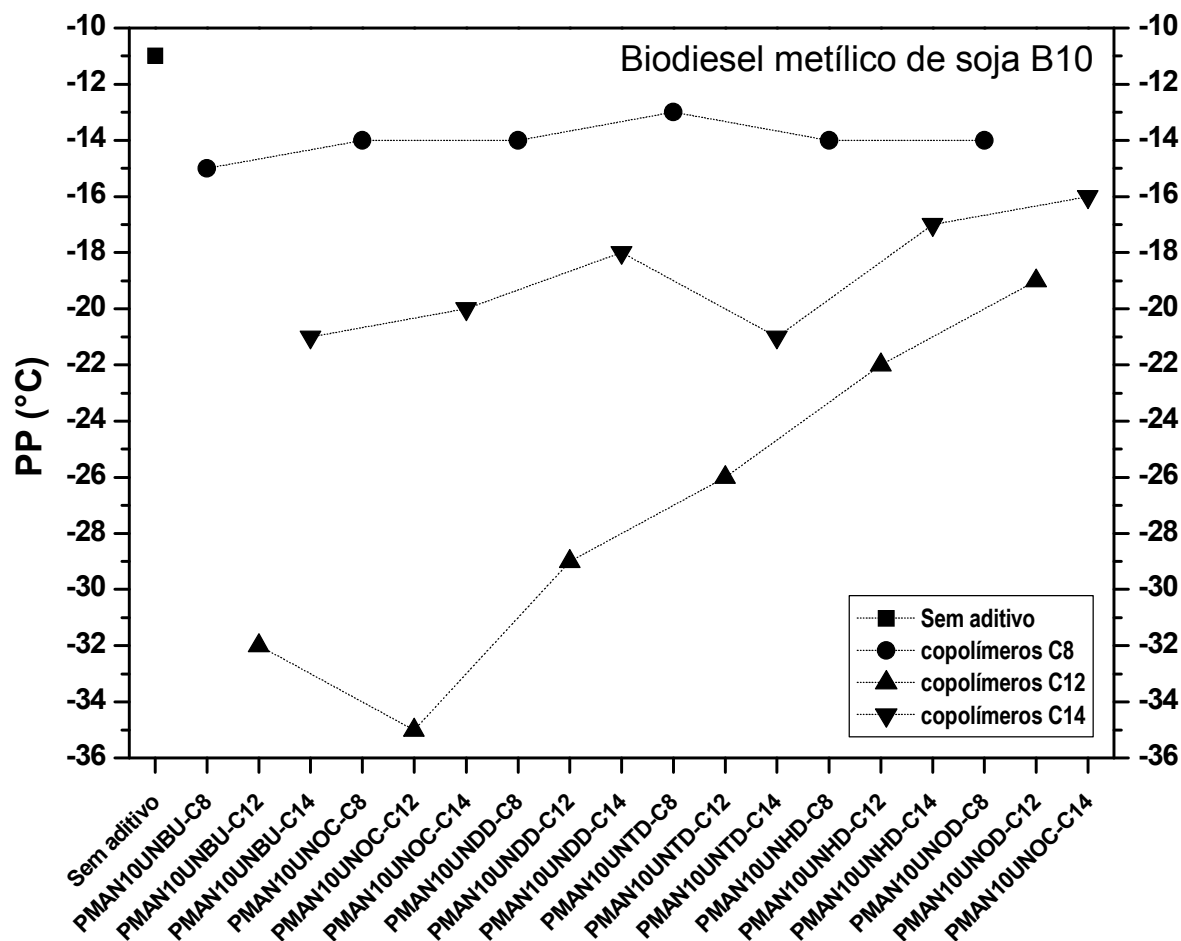
Na FIGURA 72, excelentes resultados foram obtidos sobre a mistura (B10) de biodiesel metílico de soja. Vale destacar os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-tetradecanol, com o ponto de névoa de -16°C para essa mistura, o que corresponde uma redução de 6°C . Nesta mistura, os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-dodecanol e 1-octanol apresentaram bons resultados como redutores de ponto de névoa.

FIGURA 72 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE NÉVOA (CP) DO BODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



Na mistura (B10) de biodiesel metílico de soja foi observado com a utilização dos aditivos de copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol. Dentre eles, vale destacar um excelente resultado com o aditivo PMAN10UNOC-C12, que mostrou um ponto de fluidez de -35°C para a mistura (B10) do biodiesel metílico de soja, o que corresponde uma redução de 23°C . Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-tetradecanol apresentaram resultados razoáveis e os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-octanol independente do 10-undecenoato no copolímero, não apresentaram pouca atividade na redução do ponto de fluidez (FIGURA 73).

FIGURA 73 - RESULTADOS DO DESEMPENHO SOBRE O PONTO DE FLUIDEZ (PP) DO BODIESEL METÍLICO DE SOJA MISTURA B10, NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm DE CADA ADITIVO



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, diversos monômeros da classe dos acrilatos e metacrilatos de cadeia longa e ésteres derivados de ácidos ω -alquenólicos (ácidos 5-hexenólico e 10-undecenólico), alguns deles inéditos na literatura, foram obtidos através da reação de transesterificação com álcoois de diversos tamanhos de cadeia: 1-octanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol e 1-octadecanol.

O método de obtenção escolhido para o ácido 5-hexenólico envolveu a oxidação da cicloexanona utilizando peróxido de hidrogênio, com a formação de um hidroperóxido intermediário, sendo este decomposto ao ácido 5-hexenólico pela ação do sistema sulfato de ferro e sulfato de cobre. Porém, este método conduziu a um baixo rendimento do ácido 5-hexenólico.

A utilização do líquido iônico cloreto de colina/cloreto de zinco como catalisador, apesar de se tratar de um método conhecido para a obtenção de ésteres graxos envolvendo a utilização de quantidades equimolares dos reagentes e do catalisador, não se mostrou, neste caso, muito eficiente nas reações de transesterificação para a obtenção da série de ésteres 10-undecenoato de alquila, gerando produtos com baixa conversão e de difícil purificação, o que foi constatado pela análise de RMN de ^1H , produzindo produtos contaminados com o reagente de partida. Utilizando a metodologia semelhante à da produção dos monômeros acrílicos e metacrílicos, os 10-undecenoatos de alquila foram sintetizados apresentando bons rendimentos de produtos perfeitamente puros.

Os ésteres derivados de ácidos ω -alquenólicos não possibilitaram a formação de homopolímeros, sendo, então estudados como comonômeros junto com acrilatos, metacrilatos e estireno na formação de copolímeros. Foram investigadas diferentes técnicas como a polimerização em massa e em solução, com diferentes iniciadores de radicais livres (AIBN e BPO), assim como a polimerização iônica, utilizando o trifluoreto de boro eterato, todas sem a formação de polímeros.

Copolímeros de 10-undecenoato de butila foram obtidos por reação com um comonômero menos reativo, o anidrido maleico, sendo o sistema utilizado para a investigação das melhores condições experimentais da reação em solução de tolueno, utilizando peróxido de benzofila como iniciador de polimerização. Foram realizadas reações nas proporções molares de alimentação: 1:1, 1:2 e 2:1 (anidrido maleico:10-undecenoato de butila), sendo esta última a que produziu copolímeros em maior

rendimento e indicando a introdução de aproximadamente 50 mol% de anidrido maleico no copolímero.

Utilizando o experimental desenvolvido, copolímeros inéditos na literatura foram sintetizados através da copolimerização por radicais livres entre o anidrido maleico e o 10-undecenoato de butila, octila, dodecila, tetradecila, hexadecila e octadecila, na razão molar de alimentação 2:1. Os copolímeros foram caracterizados por volumetria de neutralização, TGA, DSC, FTIR, GPC, RMN de ^1H e de ^{13}C , indicando uma composição em torno de 50 mol%, sugerindo a formação de copolímeros alternados, com baixa massa molar e polidispersão próxima de 2.

As análises por DSC indicaram que os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de butila, octila e dodecila são amorfos e os copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoatos de tetradecila, hexadecila e octadecila são semicristalinos.

A modificação química dos copolímeros de anidrido maleico e 10-undecenoato de butila, octila, dodecila, tetradecila, hexadecila e octadecila foi realizada através da reação de esterificação das unidades de anidrido maleico com 1-octanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol, o que resultou em novos copolímeros, também inéditos na literatura. A formação das unidades de maleato de alquila foi confirmada principalmente por FTIR e DSC e a determinação do grau de esterificação dos produtos foi possível por volumetria de neutralização.

As análises por DSC indicaram que os copolímeros de anidrido maleico esterificado com 1-octanol são amorfos, independente do 10-undecenoato de alquila presente no copolímero. Os copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol e 1-tetradecanol são semicristalinos, independente de qual undecenoato está presente na cadeia polimérica.

As avaliações de desempenho dos polímeros sintetizados como aditivos redutores do ponto de fluidez e do ponto de névoa foram realizadas, na concentração de 1000 ppm, em biodiesel metílico comercial, metílico de soja e metílico de canola.

Os estudos utilizando o biodiesel metílico comercial (B100) promoveram uma redução de 5 °C no seu ponto de fluidez e uma redução de 4 °C no ponto de névoa, com 1000 ppm dos aditivos sintetizados. Os aditivos esterificados com 1-tetradecanol foram mais eficientes que os esterificados com 1-dodecanol e 1-octanol, nesta ordem, para este caso.

Para o biodiesel metílico comercial, melhores resultados foram observados sobre suas blends, nas quais os aditivos mostraram bom potencial para utilização como aditivos melhoradores de fluxo a frio em misturas B20 e B10. Na mistura B20 do biodiesel metílico comercial o ponto de fluidez foi reduzido para $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na mistura B10 valores de ponto de fluidez de $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram observados, destacando-se a atuação dos copolímeros de anidrido maleico esterificados com 1-dodecanol.

Em amostras de biodiesel metílico de canola (B100) a ação dos aditivos promoveu uma redução de $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de fluidez, o que corresponde a um ótimo resultado, se comparado com informações disponíveis na literatura. Porém, excelentes resultados foram observados na mistura (B20), com uma redução de até $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de fluidez (PP = $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$), assim como na mistura (B10), na qual os aditivos promoveram uma redução de até $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de fluidez (PP = $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Na amostra de biodiesel metílico de canola (B100), a adição dos aditivos promoveu a redução do ponto de névoa de $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CP = $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na mistura (B20), a adição dos aditivos promoveu a redução do ponto de névoa de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CP = $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para mistura (B10) a utilização dos aditivos reduziu em $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ de o ponto de névoa (CP = $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A adição de aditivos em biodiesel metílico de soja reduziu o ponto de névoa em $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CP = $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na mistura (B20), com uma redução de até $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de névoa (CP = $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$), assim como na mistura (B10), onde os aditivos promoveram uma redução de até $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de névoa (CP = $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$).

O ponto de fluidez do biodiesel de soja foi reduzido em $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PP = $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$). Excelentes resultados foram observados na mistura (B20), com uma redução de até $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de fluidez (PP = $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e também na mistura (B10), em que os aditivos promoveram uma redução de até $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ no ponto de fluidez (PP = $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Para este estudo, a melhoria das propriedades de fluxo a frio aponta como excelentes opções os aditivos de derivados maleato de dodecila, principalmente na etapa de armazenamento destes combustíveis.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- (1) IEA, **Key World Energy Statistics 2014**, International Energy Agency; OECD, 2014, pp.
- (2) BRASIL. 2015. Balanço energético nacional 2015: ano base 2014. Empresa de Pesquisa Energética - EPE.
- (3) BARDHAN, S. K., GUPTA, S., GORMAN, M. E., HAIDER, M. A., Biorenewable chemicals: Feedstocks, technologies and the conflict with food production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p.506-520, 2015.
- (4) KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Edgard Blücher, São Paulo, 2006, pp.
- (5) DUNN, R., BAGBY, M., Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.895-904, 1995.
- (6) SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p.111-133, 2000.
- (7) MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.
- (8) AGARWAL, A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p.233-271, 2007.
- (9) WAN GHAZALI, W. N. M., MAMAT, R., MASJUKI, H. H., NAJAFI, G., Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p.585-602, 2015.
- (10) MOSER, B. R., VAUGHN, S. F., Evaluation of alkyl esters from Camelina sativa oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 101, p.646-653, 2010.
- (11) TYSON, K. S., MCCORMICK, R. L. 2006. Biodiesel Handling and Use Guidelines.
- (12) KNOTHE, G., Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p.759-766, 2009.
- (13) RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F., GARCÍA-FLORES, B. E., RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E., DEL RAYO JARAMILLO-JACOB, A., Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. **Fuel**, v. 90, p.1751-1761, 2011.

- (14) CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., **Poli(met)acrilatos: síntese, caracterização e avaliação do desempenho como redutores de ponto de fluidez de petróleo brasileiro**, Tese de Doutorado, IMA, UFRJ, 2002.
- (15) STOURNAS, S., LOIS, E., SERDARI, A., Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.433-437, 1995.
- (16) KUCEK, K. T., **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR, 2004.
- (17) MITTELBAACH, M., Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p.7-11, 1996.
- (18) LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., REANEY, M. J., HERTZ, P. B., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p.53-62, 2001.
- (19) LEE, I., JOHNSON, L., HAMMOND, E., Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.1155-1160, 1995.
- (20) KLEINOVÁ, A., PALIGOVÁ, J., VRBOVÁ, M., MIKULEC, J., CVENGROŠ, J., Cold Flow Properties of Fatty Esters. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p.390-395, 2007.
- (21) KNOTHE, G., “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties†. **Energy & Fuels**, v. 22, p.1358-1364, 2008.
- (22) KNOTHE, G., Biofuels: The Role of Biodiesel and Improving Its Performance. **MRS Online Proceedings Library**, v. 1326, 2011.
- (23) CHIU, C.-W., SCHUMACHER, L. G., SUPPES, G. J., Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p.485-491, 2004.
- (24) JOSHI, R. M., PEGG, M. J., Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. **Fuel**, v. 86, p.143-151, 2007.
- (25) SMITH, P. C., NGOTHAI, Y., DZUY NGUYEN, Q., O'NEILL, B. K., Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. **Renewable Energy**, v. 35, p.1145-1151, 2010.
- (26) GROYSMAN, A. 2014. Corrosion of Metallic Constructions and Equipment in Petroleum Products. Pp. 57-143. *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels*. Springer Netherlands.

- (27) KUMAR, M. N. S., Review on polymeric and copolymeric pour point depressants for waxy crude oils and studies on Bombay high crude oil. **Quart. J. Technol. Papers – Institute of Petroleum**, v. Oct-Dec, p.47-71, 1989.
- (28) OWEN, K., RICHARDS, P., **Automotive Fuels Reference Book**, SAE International, 2005, pp.
- (29) SOLDI, R. A., OLIVEIRA, A. R. S., BARBOSA, R. V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. **European Polymer Journal**, v. 43, p.3671-3678, 2007.
- (30) RUDNICK, L. R., **Lubricant Additives: Chemistry and Applications**, CRC Press, 2009, pp.
- (31) WANG, S. L., FLAMBERG, A., KIKABHAI, T., Select the optimum pour point depressant. **Hydrocarbon Processing**, v. 78, p.59, 1999.
- (32) KNOTHE, G., DUNN, R. O., BAGBY, M. O. 1997. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Pp. 172-208. *Fuels and Chemicals from Biomass*. American Chemical Society.
- (33) MACHADO, A. L. C., LUCAS, E. F., GONZÁLEZ, G., Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p.159-165, 2001.
- (34) ASHBAUGH, H. S., RADULESCU, A., PRUD'HOMME, R. K., SCHWAHN, D., RICHTER, D., FETTERS, L. J., Interaction of Paraffin Wax Gels with Random Crystalline/Amorphous Hydrocarbon Copolymers. **Macromolecules**, v. 35, p.7044-7053, 2002.
- (35) MARIE, E., CHEVALIER, Y., EYDOUX, F., GERMANAUD, L., FLORES, P., Control of n-alkanes crystallization by ethylene–vinyl acetate copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p.406-418, 2005.
- (36) DUFFY, D. M., RODGER, P. M., Modeling the Activity of Wax Inhibitors: A Case Study of Poly(octadecyl acrylate). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.11210-11217, 2002.
- (37) XU, J., XU, J., SUN, J., XING, S., LI, L., GUO, X., Synthesis of poly(maleic acid alkylamide-co- α -olefin-costyrene) and their effect on flow ability of oils. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 5, p.74-78, 2011.
- (38) DESHMUKH, S., BHARAMBE, D. P., Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p.227-233, 2008.
- (39) BARUAH, S., SARMAH, D., LASKAR, N., Copolymers of bulky fumarate: synthesis and their properties. **Journal of Polymer Research**, v. 18, p.225-233, 2011.

- (40) AL-SABAGH, A. M., SABAA, M. W., SAAD, G. R., KHIDR, T. T., KHALIL, T. M., Synthesis of polymeric additives based on itaconic acid and their evaluation as pour point depressants for lube oil in relation to rheological flow properties. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 21, p.19-30, 2012.
- (41) AL-SABAGH, A. M., NOOR EL-DIN, M. R., MORSI, R. E., ELSABEE, M. Z., Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 65, p.139-146, 2009.
- (42) SERIN, C. H., MAY, C. Y., ZAKARIA, Z., DAIK, R., FOON, C. S., The effect of polymers and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p.440-444, 2007.
- (43) SONI, H. P., KIRANBALA, AGRAWAL, K. S., NAGAR, A., BHARAMBE, D. P., Designing maleic anhydride- α -olefin copolymeric combs as wax crystal growth nucleators. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p.997-1004, 2010.
- (44) SONI, H. P., KIRANBALA, BHARAMBE, D. P., Performance-Based Designing of Wax Crystal Growth Inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 22, p.3930-3938, 2008.
- (45) KHIDR, T. T., Synthesis and Evaluation of Copolymers as Pour-point Depressants. **Petroleum Science and Technology**, v. 25, p.671-681, 2007.
- (46) NASSAR, A. M., AHMED, N. S., The Behavior of α -Olefins Butyl Acrylate Copolymers as Viscosity Index Improvers and Pour Point Depressants for Lube Oil. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 55, p.947-955, 2006.
- (47) BORONAT, M., CORMA, A., RENZ, M., SASTRE, G., VIRUELA, P. M., A Multisite Molecular Mechanism for Baeyer–Villiger Oxidations on Solid Catalysts Using Environmentally Friendly H₂O₂ as Oxidant. **Chemistry – A European Journal**, v. 11, p.6905-6915, 2005.
- (48) BOGUSLAVSKAYA, L. S., Syntheses Involving Reactions of Peroxide Compounds with Salts of Transition Metals in Solution. **Russian Chemical Reviews**, v. 34, p.503, 1965.
- (49) KHARASCH, M. S., SOSNOVSKY, G., Structure of Peroxides Derived from Cyclohexanone and Hydrogen Peroxide¹. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 23, p.1322-1326, 1958.
- (50) WANG, Y.-G., **Total Synthesis of Fostriecin, Phospholine, Macrophelides and Alaremycin**, Doctorate in Engineering, Department of Biomolecular Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2006.
- (51) CARDINALE, G., LAAN, J. A. M., WARD, J. P., Preparation of terminal alkenic esters by an oxidative radical reaction. **Tetrahedron**, v. 41, p.2899-2902, 1985.

- (52) DE LA MARE, H. E., KOCHI, J. K., RUST, F. F., The Oxidation and Reduction of Free Radicals by Metal Salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p.1437-1449, 1963.
- (53) OGIBIN, Y. N., STAROSTIN, E. K., ALEKSANDROV, A. V., PIVNITSKY, K. K., NIKISHIN, G. I., Preparation of 2-(6-Carboxyhexyl)- and 2-(6-Methoxycarbonylhexyl)cyclopent-2-en-1-one Using Free Radical Reactions. **Synthesis**, v. 1994, p.901-903, 1994.
- (54) STAROSTIN, E. K., LAPITSKAYA, M. A., IGNATENKO, A. V., PIVNITSKY, K. K., NIKISHIN, G. I., Practical synthesis of hex-5-ynoic acid from cyclohexanone. **Russian Chemical Bulletin**, v. 49, p.81-84, 2000.
- (55) STAROSTIN, E. K., IGNATENKO, A. V., LAPITSKAYA, M. A., PIVNITSKY, K. K., NIKISHIN, G. I., Synthesis of ω - and ($\omega - 1$)-acetylenic acids from five-, six-, or seven-membered cycloalkanones. **Russian Chemical Bulletin**, v. 50, p.833-837, 2001.
- (56) VAN DER STEEN, M., STEVENS, C. V., Undecylenic Acid: A Valuable and Physiologically Active Renewable Building Block from Castor Oil. **ChemSusChem**, v. 2, p.692-713, 2009.
- (57) ARAI, K., MASEKI, Y., OGIWARA, Y., Behavior of poly(sodium 10-undecenoate) as surfactant. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v. 8, p.563-567, 1987.
- (58) DEAK, G., VOGL, O., KILIMAN, L. B., POLY(10-UNDECENOIC ACID) AND SOME OF ITS DERIVATIVES. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 38, p.221-231, 2001.
- (59) KLUMPERMAN, B., Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions. **Polymer Chemistry**, v. 1, p.558-562, 2010.
- (60) TRIVEDI, B. C., CULBERTSON, B. M., **Maleic anhydride**, Plenum Press, 1982, pp.
- (61) ARMAREGO, W. L. F., CHAI, C. L. L., **Purification of Laboratory Chemicals**, Butterworth-Heinemann, 2013, pp.
- (62) SONG, Y., REN, T., FU, X., XU, X., Study on the relationship between the structure and activities of alkyl methacrylate–maleic anhydride polymers as cold flow improvers in diesel fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.641-650, 2005.
- (63) MURILLO, E. A., LÓPEZ, B. L., Effect of the maleic anhydride content on the structural, thermal, rheological and film properties of the n-butyl methacrylate–maleic anhydride copolymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p.96-102, 2015.

- (64) MANTRI, K., KOMURA, K., SUGI, Y., $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ catalysts for the esterification of long chain aliphatic carboxylic acids and alcohols. The enhancement of catalytic performance by supporting on ordered mesoporous silica. **Green Chemistry**, v. 7, p.677-682, 2005.
- (65) LONG, T., DENG, Y., GAN, S., CHEN, J., Application of Choline Chloride·xZnCl₂ Ionic Liquids for Preparation of Biodiesel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, p.322-327, 2010.
- (66) MANTRI, K., KOMURA, K., SUGI, Y., Efficient Esterification of Long Chain Aliphatic Carboxylic Acids with Alcohols over $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Catalyst. **Synthesis**, v. 2005, p.1939-1944, 2005.
- (67) DUAN, Z., GU, Y., DENG, Y., Green and moisture-stable Lewis acidic ionic liquids (choline chloride·xZnCl₂) catalyzed protection of carbonyls at room temperature under solvent-free conditions. **Catalysis Communications**, v. 7, p.651-656, 2006.
- (68) SUNITHA, S., KANJILAL, S., REDDY, P. S., PRASAD, R. B. N., Liquid–liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride·2ZnCl₂. **Tetrahedron Letters**, v. 48, p.6962-6965, 2007.
- (69) OGLIARUSO, M. A., WOLFE, J. F., PATAI, S., RAPPOPORT, Z., **Synthesis of carboxylic acids, esters, and their derivatives**, Wiley, 1991, pp.
- (70) ABBOTT, A. P., CAPPER, G., DAVIES, D. L., MUNRO, H. L., RASHEED, R. K., TAMBYRAJAH, V., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. **Chemical Communications**, v., p.2010-2011, 2001.
- (71) DU, T., WANG, S., LIU, H., SONG, C., NIE, Y., The Synthesis and Characterization of Methacrylic Acid Ester-maleic Anhydride Copolymer as a Lube Oil Pour Point Depressant. **Petroleum Science and Technology**, v. 30, p.212-221, 2012.
- (72) LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, E-Papers, 2001, pp.
- (73) STEPANOV, N. G., SHIBAEV, L. A., ZUEV, V. V., SOLOVSKAYA, N. A., SAZANOV, Y. N., Odd-even effect and thermal stability in series of vinyl polymers: Part 2. Poly-n-alkyl acrylates. **Thermochimica Acta**, v. 213, p.313-324, 1993.
- (74) CHIRIAC, A. P., NITA, L. E., TUDORACHI, N., NEAMTU, I., BALAN, V., TARTAU, L., Upon synthesis of a polymeric matrix with pH and temperature responsiveness and antioxidant bioactivity based on poly(maleic anhydride-co-3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecane) derivatives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 50, p.348-357, 2015.

- (75) ŚWITAŁA-ŻELIAZKOW, M., Thermal degradation of copolymers of styrene with dicarboxylic acids – II: Copolymers obtained by radical copolymerisation of styrene with maleic acid or fumaric acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.1233-1239, 2006.
- (76) MCNEILL, I. C., POLISHCHUK, A. Y., ZAIKOV, G. E., Thermal degradation studies of alternating copolymers: I—maleic anhydride-vinyl acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 37, p.223-232, 1992.
- (77) MCNEILL, I. C., POLISHCHUK, A. Y., ZAIKOV, G. E., Thermal degradation studies of alternating copolymers. III. The copolymer of maleic anhydride with trans-stilbene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, p.319-329, 1995.
- (78) CASCAVAL, C. N., CHITANU, G., CARPOV, A., On the thermal decomposition of copolymers of maleic anhydride with styrene. **Thermochimica Acta**, v. 275, p.225-233, 1996.
- (79) MCNEILL, I. C., AHMED, S., MEMETEA, L., MOHAMMED, M. H., ZAIKOV, G. E., POLISHCHUK, A. Y., Thermal degradation behaviour of some alternating copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p.171-181, 1996.
- (80) ŚWITAŁA-ŻELIAZKOW, M., Radical copolymerization of maleic acid with styrene. **European Polymer Journal**, v. 35, p.83-88, 1999.
- (81) ŚWITAŁA-ŻELIAZKOW, M., Thermal degradation of copolymers of styrene with dicarboxylic acidsI. Alternating styrene-maleic acid copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p.579-584, 2001.
- (82) MCNEILL, I. C., MOHAMMED, M. H., Thermal degradation studies of alternating copolymers: IV. The alternating copolymer of acenaphthylene and maleic anhydride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, p.141-148, 1997.
- (83) MCNEILL, I. C., AHMED, S., RENDALL, S., Thermal degradation studies of alternating copolymers—V. Degradation of the alternating copolymer of isopropenyl acetate and maleic anhydride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p.85-95, 1998.
- (84) MCNEILL, I. C., AHMED, S., GORMAN, J. G., Thermal degradation studies of alternating copolymers: VI. Degradation of the alternating copolymer of allyl acetate and maleic anhydride: thermal analysis and product analysis studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p.265-271, 1999.
- (85) MCNEILL, I. C., AHMED, S., GORMAN, J. G., Thermal degradation studies of alternating copolymers VII. Degradation of the alternating copolymer of allyl acetate and maleic anhydride: structural changes and degradation mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p.21-26, 1999.
- (86) MCNEILL, I. C., Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40–41, p.21-41, 1997.

- (87) CANEVAROLO, S. V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Artliber, 2002, pp.
- (88) ODIAN, G., **Principles of Polymerization**, Wiley, 2004, pp.
- (89) PLATÉ, N. A., SHIBAEV, V. P., **Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals**, Springer US, 2012, pp.
- (90) SAAD, G., MORSI, R., MOHAMMADY, S., ELSABEE, M., Dielectric relaxation of monoesters based poly(styrene-co-maleic anhydride) copolymer. **Journal of Polymer Research**, v. 15, p.115-123, 2008.
- (91) MARTÍNEZ, F., URIBE, E., OLEA, A. F., Copolymerization of Maleic Anhydride with Styrene and α -Olefins. Molecular and Thermal Characterization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 42, p.1063-1072, 2005.